# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Samuel DOMNGANG**
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

---

## RELAXATION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES BÉRYLLIURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

---

Soutenue le février 1972 devant la Commission d'Examen :

| | |
|---|---|
| MM. J. WUCHER | Président |
| C. ROBERT | Examinateur |
| P. AVERBUCH | Examinateur |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0017

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Samuel DOMNGANG**
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

---

## RELAXATION MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES BÉRYLLIURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

---

Soutenue le février 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. WUCHER Président
C. ROBERT Examinateur
P. AVERBUCH Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1972

Aff.g./N° 001183

Président : Professeur G. OURISSON

Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT

Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE des U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES

Doyens honoraires : A. KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J. H. VIVIEN, G. MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

| | | |
|---|---|---|
| H. FORESTIER | T | Chimie générale |
| J. ROTHE | T | Physique du Globe |
| P. LACROUTE | T | Astronomie |
| J.H. VIVIEN | T | Zool. & Embryol. exp. |
| A. MAILLARD | T | Physicoch. du Pétrole |
| S. GORODETZKY | T | Phys.gén. & Phys.nucl. |
| L. SACKMANN | T | Mécanique des Fluides |
| J. BYE | T | Chimie Physique |
| Mlle M. PEREY | T | Chimie nucléaire |
| S. GOLDSZTAUB | T | Minéral. & Pétrogr. |
| P. JOLY | T | Biologie générale |
| H. BENOIT | T | Physicoch. macromol. |
| P. CUER | T | Phys.gén. & Phys.corpusc. |
| G. MILLOT | T | Géol. & Paléontologie |
| R. LECOLAZET | TTP | Physique du Globe |
| H. SAUCIER | TTP | Minéralogie |
| R. ROHMER | T | Chimie minérale |
| Mlle A. GAGNIEU | TTP | Botanique |
| F. STUTINSKY | T | Physiologie générale |
| B. WURTZ | TTP | Chimie biologique |
| J. BRENET | T | Electrochimie |
| J.P. EBEL | T | Chimie biologique |

| | | |
|---|---|---|
| G. OURISSON | TTP | Chimie |
| A. COCHE | TTP | Physique nucléaire |
| R. CERF | T | Physique générale |
| J. FRENKEL | TTP | Mathématiques |
| A. DELUZARCHE | TTP | Chimie |
| R. ARMBRUSTER | TTP | Physique |
| A. ROCHE | TTP | Physique du Globe |
| L. HIRTH | T | Microbiologie |
| A. FUCHS | T | Mécanique rationnelle |
| A. GALLMANN | TTP | Physique |
| P. MIALHE | TTP | Physiologie animale |
| J. PARROD | TTP | Chimie |
| Mme D. MAGNAC | TTP | Physique |
| M. DAUNE | PSC | Physique |
| J.P. ADLOFF | TTP | Chimie nucléaire |
| D. BERNARD | TTP | Méth. math. de la Phys. |
| E. DANIEL | T | Physique expérimentale |
| P. CHEVALLIER | T | Physique |
| G. REEB | T | Topologie |
| J. WUCHER | TTP | Physique |
| Mme M. BRINI | TTP | Chimie |
| H. DURANTON | TTP | Botanique |
| R. WEISS | TTP | Chimie |
| P. FEDERLIN | TTP | Chimie |
| J.P. SCHWING | TTP | Chimie |
| M. SIESKIND | PSC | Physique |
| G. MONSONEGO | T | Physique théorique |
| C. WIPPLER | T | Physicoch. des Hts Polym. ind. |
| G. WEILL | TTP | Physique |
| A. CLAUSS | PSC | Chimie |
| E. FOLLENIUS | PSC | Zoologie |
| J. LUCAS | TTP | Géologie |
| J.J. THIEBOLD | PSC | Biologie animale |
| G. GLAESER | T | Mathématiques |
| J.H. WEIL | TTP | Chimie biologique |
| X. FERNIQUE | PSC | Mathématiques |
| F. GAUTIER | PSC | Physique |
| V. AVANISSIAN | T | Analyse supérieure |
| F. LACROUTE | T | Biologie végétale |
| J.P. EBERHART | PSC | Minéralogie |
| J.M. LEHN | TTP | Chimie |
| Cl. ROBERT | PSC | Physique |
| F. BECKER | PSC | Physique mathématique |
| M. KAROUBI | TTP | Mathématique |
| Fr. SCHALLER | TTP | Biologie générale |
| Fr. GAULT | T | Chimie organique |
| M. GOUNOT | PSC | Botanique |
| J. DEHAND | PSC | Chimie minérale |
| C. GODBILLON | PSC | Mathématiques |
| J. ROUX | PSC | Botanique |
| R. VOLTZ | PSC | Physique théorique |
| A. MICHARD | PSC | Géologie |
| Y. BOULANGER | PSC | Chimie biologique |
| J.P. BRETAGNOLLE | PSC | Mathématiques |
| J.J. RIEHL | PSC | Chimie |

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.), D. GOLDSMITH (Chimie), H. HAKEN (Phys.), L. LEITE-LOPEZ (Phys.), M. HERRERA (Math.), M. VAN-REGENMORTEL (Bot.).

Maîtres de Conférences et Chargés d'enseignement :

| | |
|---|---|
| M. GROSMANN | Physique |
| M. DAIRE | Chim. Phys. ind. & Sc. ds Matér. |
| G. DUNOYER de SEGONZAC | Géologie |
| J. MARTINET | Mathématiques |
| J.P. JOUANOLOU | Mathématiques |
| Ph. ROPARTZ | Psycho-Physiologie |
| Ph. RICHARD | Physiologie animale |
| G. SOLLADIE | Chimie organique |
| P. BENVENISTE | Physiologie végétale |
| Mme C. SCHOELLER | Mathématiques |
| J. BERSTEL | Informatique |
| J. FARAUT | Mathématiques |
| J.P. RAMIS | Mathématiques gén. |

Maître de Conférences adjoint :

| | |
|---|---|
| Mme J. SITTLER | Géologie |

Maître de Conférences associé :

| | |
|---|---|
| P. FELLNER | Biochimie |

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction au C.U.H.R. :

| | | |
|---|---|---|
| P. TAGLANG | T | Physique |
| J.P. DONNET | TTP | Chimie physique |
| R. WEY | TTP | Chimie |
| H. DANAN | PSC | Physique |
| G. SUTTER | PSC | Physique électronique |
| J. STREITH | PSC | Chimie |
| Mme Chr. WINTER | M.de Cf. | Physique |
| J. FAURE | M.de Cf. | Chimie physique |
| Fr. SCHMITT | M.de Cf. | Physique |
| G. SCHIFFMANN | M.de Cf. | Mathématiques |

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction dans les I.U.T. :

Strasbourg

| | | |
|---|---|---|
| Ch. TANIELLIAN | M.de Cf. | Chimie |
| M. GROSS | M.de Cf. | Chimie |

Mulhouse

| | | |
|---|---|---|
| G. PERNY | T | Phys. appliquée |
| R. MANGENOUILLE | M.de Cf. | Math. appliquées |
| G. METZGER | M.de Cf. | Electronique |
| B. LAVILLE-St MARTIN | M.de Cf. | Phys. appliquée |
| R. STEIN | M.de Cf. | Phys. électron. |

Directeurs et Maîtres de recherche :

| | | |
|---|---|---|
| P. DEJOURS | DR | Physiol. respiratoire |
| A. KOVACS | DR | Physicochim. macromol. |
| J. MARCHAL | DR | Physicochim. macromol. |
| A. MEYER | DR | Physique |
| J. MEYER | DR | Botanique |
| S. NIKITINE | DR | Physique |
| N. PERAKIS | DR | Physique |
| P. REMPP | DR | Physicochim. macromol. |
| R. WEIL | DR | Minéralogie |
| F. BECK | MR | Physique nucléaire |
| J.F. BIELLMANN | MR | Chimie |
| M. BONHOMME | MR | Géologie |
| P. BOUVEROT | MR | Physiol. respiratoire |
| H. BRAUN | MR | Physique corpuscul. |
| Mlle M. CHAMPAGNE | MR | Biophysique |
| A. CORET | MR | Physique |
| M. CROISSIAUX | MR | Physique nucléaire |
| Mlle J. DOUBINGER | MR | Géologie |
| S. EL KOMOSS | MR | Physique |
| J.P. VON ELLER | MR | Géologie |
| A. FRIDMANN | MR | Phys. corpusculaire |
| E. HEINTZ | MR | Psycho-physiologie |
| J.B. GRUN | MR | Physique |
| G. KAUFFMANN | MR | Chimie |
| A. KNIPPER | MR | Physique |
| A. LIORET | MR | Physique nucléaire |
| Mme C. MIALHE | MR | Physiologie |
| Th. MULLER | MR | Physique |
| G. MUNSCHY | MR | Physique |
| R. PFIRSCH | MR | Botanique |
| A. PORTE | MR | Physiologie |
| J. POUYET | MR | Biophysique |
| J. RINGEISSEN | MR | Physique |
| F. SCHEIBLING | MR | Spectrométrie nucl. |
| F. SCHUE | MR | Chimie |
| P. SIFFERT | MR | Phys. rayon. & Electron nucl. |
| V. SINN | MR | Physicoch. nucléaire |
| Cl. SITTLER | MR | Géologie |
| A. SKOULIOS | MR | Physicoch. nucléaire |
| M. SUFFERT | MR | Basses Energies |
| Mme A. TABOURET-KELLER | MR | Psychol. sociale |
| R. VAROQUI | MR | Physicoch. macromol. |
| A. VEILLARD | MR | Chimie |
| G. WALTER | MR | Phys. rayon. & Electron. nucl. |
| J.P. WENIGER | MR | Zoologie |
| R. WOLFF | MR | Chimie |
| R. ZANA | MR | Physicoch. macromol. |

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Ce travail* a été effectué au Laboratoire Pierre Weiss de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Je voudrais exprimer ici ma reconnaissance à Monsieur J. WUCHER, Professeur à l'Université Louis Pasteur, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et sous la direction de qui ce travail a été réalisé.

Je prie Monsieur C. ROBERT, Professeur à l'Université Louis Pasteur et Monsieur P. AVERBUCH, Maître de recherche au C.N.R.S., de l'Université scientifique et médicale de Grenoble, d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur E. DANIEL, Professeur à l'Université Louis Pasteur pour les discussions concernant mes résultats et à Monsieur R. JESSER pour l'aide amicale qu'il m'a apportée.

Je remercie enfin Madame F. LAPP, Messieurs E.M.FISCHER, R. SPETTEL et G. KRAEMER pour leur participation technique à ce travail.

J'exprime ma gratitude à tous mes collègues du Laboratoire pour l'ambiance d'amitié qu'ils ont su créer.

* Nous avons bénéficié d'une aide financière de la D.R.M.E.

TABLE DES MATIERES


Page

Introduction . . . . . 1

A. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX DE TRANSITION . . . 1

CHAPITRE I

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES METAUX . . . 4

A. INTERACTIONS ELECTRON-NOYAU . . . . . 5

a. Interactions magnétiques . . . . . 5

b. Polarisation des électrons du "coeur" . . . . . 5

c. Interaction électrostatique . . . . . 6

B. SUSCEPTIBILITE DES METAUX DE TRANSITION . . . . . 6

a. Paramagnétisme de Pauli . . . . . 6

b. Paramagnétisme orbital . . . . . 7

c. Susceptibilité diamagnétique . . . . . 8

d. Susceptibilité totale . . . . . 9

C. DEPLACEMENT DE KNIGHT . . . . . 9

a. Métaux normaux . . . . . 10

b. Métaux de transition . . . . . 11

c. Evolution du déplacement de Knight en fonction de la température . . . . . 12

D. TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE . . . . . 13

a. Contribution des électrons s . . . . . 13

b. Contribution des électrons d . . . . . 14

c. Contribution orbitale . . . . . 15

E. LARGEUR DE RAIE ET INTERACTION DIPOLE-DIPOLE . . . . 16

a. Largeur de raie dipolaire . . . . . 16

b. Calcul de la largeur de raie, méthode des moments 17

c. Largeur de raie et temps de relaxation spin-spin . 18

CHAPITRE II

METHODE DES ECHOS DE SPINS en R.M.N. . . . . 19

A. PRINCIPE DE LA METHODE DES ECHOS DE SPINS . . . . . 20

B. ECHOS DANS LES SOLIDES . . . . . 21

a. Le hamiltonien . . . . . 21

b. Mouvement d'un système de spin dans un champ $H_o$ . 22

Page

c. Matrice densité . . . . . 23
d. Amplitude de l'écho ; élargissement macroscopique 25
e. Amplitude de l'écho ; élargissement microscopique 26
f. Forme et amplitude de l'écho dans le cas où l'impulsion de refocalisation est différente de $\pi$ 26

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE MESURE . . . 30
A. LE SPECTROMETRE . . . . . 31
a. Enregistrement des signaux . . . . . 31
B. PROCEDE DE MESURE . . . . . 32
a. Temps de relaxation spin-réseau . . . . . 32
C. LE CHAMP $H_o$ . . . . . 34
D. TETE DE MESURE A BASSE TEMPERATURE . . . . . 35
E. DISPOSITIF CRYOGENIQUE . . . . . 35

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX. . . . . 37
A. PREPARATION DES ECHANTILLONS . . . . . 38
B. COMPOSITION ET TRAITEMENT DES ALLIAGES . . . . . 38
a. Composition . . . . . 38
b. Homogénéisation . . . . . 39
c. Structure . . . . . 39
d. Préparation des échantillons de R.M.N. . . . . 39
e. Caractéristique des noyaux étudiés . . . . . 40
C. RESULTATS EXPERIMENTAUX . . . . . 40
a. Temps de relaxation spin-réseau . . . . . 42
b. Temps de relaxation transverse et largeur de raie 53
c. Effets des interactions quadrupolaires . . . . . 60
d. Déplacement de Knight . . . . . 61

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS . . . . . 67
A. MODELE DE BANDE RIGIDE . . . . . 68
B. TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU . . . . . 70

Page

a. Système $(Cr-Mn)Be_2$ . . . . . 70
b. Système $(Cr-Fe)Be_2$ et $(MnFe)Be_2$ . . . . . 73
c. Temps de relaxation et profil de densité d'état . 75
C. DEPLACEMENT DE KNIGHT . . . . . 76
a. Système $(Cr-Mn)Be_2$ . . . . . 80
b. Système $(V-Cr)Be_2$ . . . . . 82
c. Système $(V-Mn)Be_2$ . . . . . 82
d. Système $(Cr-Fe)$ et $(Mn-Fe)Be_2$ . . . . . 83
D. TEMPS DE RELAXATION ET DEPLACEMENT DE KNIGHT . . . . 88

Conclusion . . . . . 92
Bibliographie . . . . . 95

# INTRODUCTION GENERALE

-.-

## INTRODUCTION

Nous présentons dans ce travail, les résultats des mesures du temps de relaxation spin-réseau ($T_1$), transverse ($T_2$) et du déplacement de Knight des noyaux Béryllium (9), Vanadium (51), Manganèse (55), Cuivre (63) et Cuivre (65), dans les composés définis : $TiBe_2$, $VBe_2$, $CrBe_2$, $MnBe_2$, $CuBe_2$ et les alliages pseudo-binaires $(M_{1-x}M'_x)Be_2$ où M et M' désignent l'un des métaux de transition de la première série.

Le temps de relaxation ou plus exactement l'inverse du temps de relaxation dépend des propriétés dynamiques des électrons à la surface de Fermi. Le déplacement de Knight révèle la présence d'un champ magnétique dû à la polarisation de la structure électronique par le champ appliqué (Ho). Les propriétés dynamiques et magnétiques des électrons sont aussi responsables de la chaleur spécifique électronique et de la susceptibilité magnétique des métaux et leurs alliages. La détermination de ces quatre quantités (temps de relaxation, déplacement de Knight, chaleur spécifique électronique et susceptibilité magnétique) est essentielle pour résoudre les propriétés magnétiques des métaux et de leurs alliages en terme de structure électronique.

Nous n'avons pas toutes ces données pour tous nos échantillons. Cependant, nous nous efforçons d'établir au moyen des données disponibles, les mécanismes qui contribuent effectivement aux propriétés que nous observons.

## A. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX DE TRANSITION

Les métaux de transition de la première série (Sc, Ti, V, ... Ni) sont caractérisés par l'existence de couches 3d se remplissant progressivement. Un schéma de structure électronique où la bande d joue un rôle important permet d'analyser leurs propriétés et celles de leurs alliages.

### a. Fonctions atomiques

La concentration des fonctions d'onde 3d dans une région où le potentiel du réseau est fortement attractif rend les couches

d très stables. Les orbitales d sont de faible extension ($r_{3d}$ = 0,5 Å) par rapport aux distances interatomiques (d = 2 Å) ; leur petit nombre de noeuds permet une décroissance exponentielle plus rapide (figure i, 1).

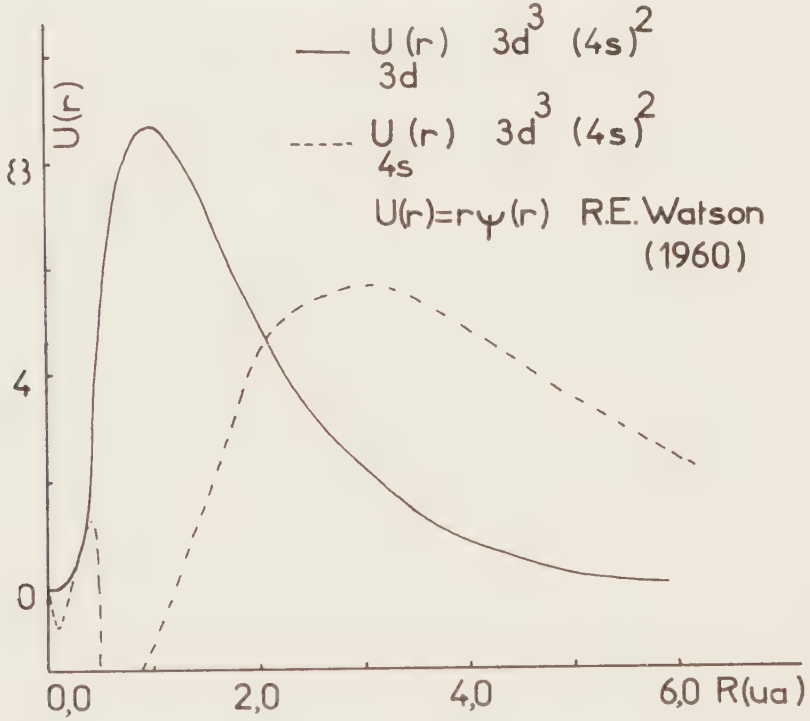



FIG (i.1)

Les électrons d écrantent peu le noyau à cause du comportement parabolique des fonctions d'onde 3d à l'origine (fig. i, 1) ; les couches d se remplissent donc peu à peu, la population des états sp restant pratiquement constante.

b. Structure de bande

1. Bande d

Les bandes d sont étroites. Elles sont bien représentées par un calcul de liaisons fortes (N.F. MOTT (1935), J.C. SLATER (1936) ).

2. Bande sp

La bande s est large, elle peut être traitée dans un modèle d'électrons presque libres.

L'hybridation s-d ne modifie la structure de bande que localement dans l'espace réciproque, elle peut être traitée comme une perturbation.

De nombreux calculs, J.C. SLATER et G.F. KOSTER (1954), E.F. BELDING (1959), M. ASDENTE et J. FRIEDEL (1961), J.B. GOODENOUGH (1960), ont montré qu'aux métaux de transition, et, spécialement ceux qui cristallisent dans la structure cubique centrée, est associée une forte division de la bande en une partie liante et une partie antiliante, raccordée par une zone de faible densité d'états. A titre d'exemple, nous avons porté sur la figure (i, 2) la courbe de densité d'états du Chrome d'après ASDENTE et FRIEDEL.

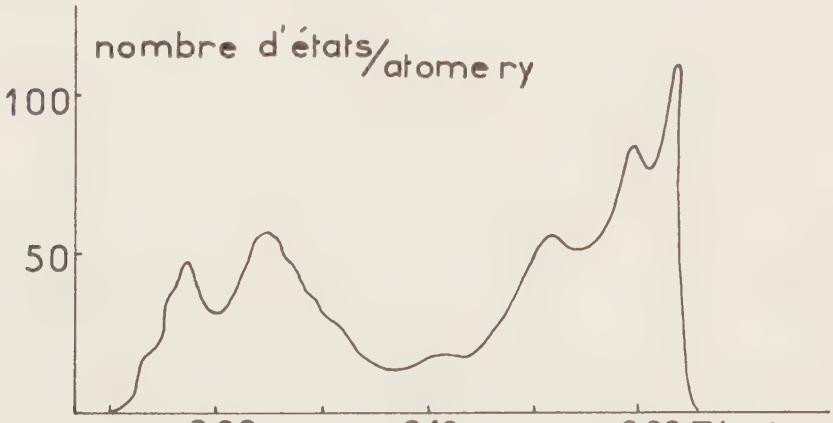



FIG (i,2)

# CHAPITRE I

## RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DANS LES METAUX

## A. INTERACTIONS ELECTRON-NOYAU

### a. Interactions magnétiques

Le champ hyperfin atomique provient de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}_n = \gamma_n \hbar \vec{I}$ et le moment électronique de spin $\vec{\mu}_e = \gamma_e \hbar \vec{S}$ et orbital. A partir de la théorie de l'électron de DIRAC, FERMI (1930), puis E. FERMI et E. SEGRE (1933) ont montré que l'hamiltonien d'interaction électron noyau s'écrit :

$$H_{en} = 2 \beta_B \hbar \vec{I} \left[ \frac{\vec{l}}{r^3} - \left( \frac{\vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} \right) + \frac{8\pi}{3} \vec{S} \cdot (r) \right] \qquad \text{(I. 1)}$$

$\beta_B$ est le magnéton de Bohr
$\vec{I}$ le spin du noyau
$\vec{S}$ le spin de l'électron
$\vec{l}$ le moment orbital.

- Le premier terme de (I. 1) représente le couplage du moment nucléaire avec le courant orbital.
- Le deuxième terme représente le couplage dipolaire entre le moment nucléaire et le moment électronique de spin.
- Le dernier terme, appelé terme de contact de Fermi, n'est différent de zéro que pour les électrons (s). Pour ce terme, le champ magnétique effectif au niveau du noyau est

$$H_e = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \vec{S} < |\psi(o)|^2 > \qquad \text{(I. 2)}$$

où $\rho_s(o) = < |\psi(o)|^2 >$ est la densité d'électron "s" au niveau du noyau.

### b. Polarisation des électrons du "coeur"

Les électrons p, d, non appariés peuvent induire un déséquilibre de densité de spin des électrons (s) du coeur et donner naissance à un champ, R.M. STERNHEIMER (1952), J.H. WOOD et col. (1957), R.E. WATSON (1960).

$$H_{cp} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \sum_n C_n \phi_o^*(o) \phi_n(o) \qquad \text{(I. 3)}$$

$\phi_o(o)$ et $\phi_n(o)$ sont les parties orbitales des fonctions $\psi_o$ et $\psi_n$ des électrons "1s" et "ns".

c. Interaction électrostatique

A l'hamiltonien d'interaction magnétique, il faut ajouter l'hamiltonien d'interaction électrostatique (COHEN et REIF 1957) qui s'écrit dans le système d'axes principaux

$$H_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right] \qquad (I.\ 4)$$

eq = $V_{zz}$ est le gradient de champ électrique le long de l'axe z

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ est le coefficient d'assymétrie

Q = moment quadrupolaire nucléaire.

Le phénomène de la résonance magnétique nucléaire peut être affecté par les interactions (I. 1) et (I. 4) de deux façons

1) Les interactions électron-noyau déplacent les niveaux d'énergie du système de spins nucléaires.

2) Elles couplent ces spins nucléaires au réseau par un mécanisme de relaxation efficace.

Avant de faire l'étude des paramètres caractéristiques de la résonance magnétique nucléaire, nous rappelons les différentes contributions à la susceptibilité des métaux et leurs alliages. L'hybridation sd et ses effets sur la susceptibilité sont négligés.

B. SUSCEPTIBILITE DES METAUX DE TRANSITION

a. Paramagnétisme de Pauli

Pour un gaz d'électrons libres, la susceptibilité de Pauli s'écrit de façon générale

$$\chi_{Pauli} = 2\mu_B^2 N(E_F) \qquad (I.\ 5)$$

$N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi

$\mu_B$ le magnéton de Bohr.

Les électrons s ont une masse approximativement égale à celle des électrons libres. Leur susceptibilité au zéro absolu T = O°k est

$$\chi_P^S = 2\mu_B^2 N_S(E_F) \qquad \text{(I. 6)}$$

Par contre, pour les électrons d, non seulement leur masse effective est différente de celle des électrons libres, mais aussi leur susceptibilité est augmentée par effet d'échange électron-électron, de sorte que

$$\chi_P^d = \frac{\chi_P^{od}}{1-V\chi_P^{od}} \qquad \text{(I. 7)}$$

$$\chi_P^{od} = 2\mu_B^2 N_d(E_F)$$

est la susceptibilité au zéro absolu en l'absence d'interaction d'échange.

- V est un paramètre de corrélation proportionnel à l'énergie de répulsion de deux électrons localisés sur le même atome.

- $\frac{1}{1-V\chi_P^{od}} = \varepsilon$, est le coefficient d'augmentation par échange.

$\chi_p^s$ est faible et indépendante de la température, tandis que $\chi_P^d$, sensible aux variations de la densité d'états au niveau de Fermi, peut varier en fonction de la température. De plus on a toujours $\chi_p^s < \chi_p^d$.

b. Paramagnétisme orbital

En première approximation, il n'y a pas de paramagnétisme orbital à cause du "blocage" du moment angulaire. Si n est le numéro de la bande, et k le vecteur d'onde de l'électron, on a

$$\langle nk\sigma|L|nk\sigma\rangle = o$$

Cependant, les éléments non diagonaux sont différents de zéro et dans l'approximation de liaisons fortes, la susceptibilité orbitale s'écrit

$$\chi_{orb} = \int dk \sum_{n \neq m} \frac{(f(E_{nk}) - f(E_{mk}))}{E_{nk} - E_{mk}} \; |\langle nk|L|mk\rangle|^2 \qquad \text{(I. 8)}$$

$f(E_{nk})$ est la fonction de Fermi

$$f(E_{nk}) = \left[1 + \exp \frac{(E_{nk} - E_F)}{kT}\right]^{-1}$$

Seules les transitions d'un état plein $\langle n,k|$ vers un état vide $\langle mk|$ contribuent à la susceptibilité orbitale $\chi_{orb}$. Si on suppose que l'énergie d'excitation

$$E_{nk} - E_{mk} = \Delta E$$

est approximativement constante et de l'ordre de la largeur de bande, $\chi_{orb}$ sera de l'ordre de

$$\chi_{orb} \simeq \frac{n_o n_i}{n_o + n_i} \frac{\mu_B^2}{\Delta E}$$

$n_o$ et $n_i$ désignent le nombre d'états occupés et inoccupés par atome. Cette approximation montre que la susceptibilité orbitale est importante pour les bandes "d" étroites à moitié remplies, faible pour les bandes "d" presque pleines ou presque vides. De plus, elle varie peu avec la température.

c. Susceptibilité diamagnétique

Elle comprend deux parties :

1) La susceptibilité diamagnétique des couches internes ou susceptibilité de Langevin

$$\chi_{dia} = -\frac{Ne^2}{6mC^2} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \qquad \text{(I. 9)}$$

N est le nombre d'avogadro
m la masse de l'électron
c la vitesse de la lumière
$\langle r_i^2 \rangle$ la valeur moyenne du carré de la distance de l'électron i au noyau.

La contribution de la susceptibilité de Langevin est très faible et souvent négligeable devant les autres termes.

2) La susceptibilité de Landau

Les calculs de la susceptibilité de spin sont basés sur des hypothèses simples :

- on a un gaz d'électrons libres
- le spectre d'électrons n'est pas modifié par l'application d'un champ.

Landau a montré que les perturbations apportées par l'application d'un champ modifient les niveaux électroniques et introduisent un terme supplémentaire.

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3}\mu_B^2 N(E_F) \qquad (I.\ 10)$$

Ce terme est négligeable pour les électrons "d" ; en effet, leur masse effective est plus grande que la masse des électrons libres $m^* >> m$, la susceptibilité associée

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3}\mu_B^2 N(E_F)\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \neq 0$$

d. Susceptibilité totale

Dans un métal, la susceptibilité totale est la somme des différents termes que nous avons définis

$$\chi(T) = \frac{2}{3}\chi_p^s + \chi_p^d(T) + \chi_{orb} + \chi_{dia} \qquad (I.\ 11)$$

C. DEPLACEMENT DE KNIGHT DANS LES METAUX

On appelle ainsi le déplacement relatif de la fréquence de résonance ou du champ de résonance par rapport à sa valeur dans une substance non magnétique et non métallique prise comme référence.

$$K = \frac{\Delta H}{H} \qquad (I.\ 12)$$

K est positif si le champ de résonance des spins (I) dans le métal est plus faible que celui de la référence et négatif dans le cas contraire.

a. Métaux normaux

Pour ces métaux, seule la bande "s" est incomplète ; les orbites à deux électrons ne contribuent pas à l'interaction hyperfine. On peut écrire l'interaction sous la forme

$$H = \gamma\hbar\vec{I} \sum_k \gamma_k 2\mu_B \left\{ \frac{8\pi}{3} \vec{S}_k \cdot \vec{r}_k - \frac{\vec{S}_k}{r_k^3} + \frac{3\vec{r}_k(\vec{S}_k \cdot \vec{r}_k)}{r_k^5} \right\} |\phi_k|^2 \quad \text{(I.13)}$$

$\vec{S}_k$ est le spin de l'électron non apparié

$\vec{r}_k$ sa position dans l'orbite $\phi_k$

La somme est étendue à toutes les orbites incomplètes ; la relation (I. 6) peut se mettre sous la forme

$$H = \gamma\hbar\vec{I} \sum_k T_k \vec{S}_k \quad \text{(I. 7)}$$

Si tous les $T_k$ ont approximativement la même valeur pour toutes les orbites incomplètes près du sommet de la distribution de Fermi, et si T est leur valeur moyenne,

$$H = \gamma\hbar\vec{I}T \sum_k \vec{S}_k = \gamma\hbar\vec{I}T\vec{S} = -V \frac{8h}{2\mu} \vec{I}\, \chi_p^s \vec{H}_o \quad \text{(I. 14)}$$

$\vec{S}$ est le spin électronique total de l'échantillon

$H_o$ le champ appliqué

V le volume de l'échantillon

Le spin nucléaire voit un champ interne qui se compose avec le champ appliqué et qui produit un déplacement paramagnétique proportionnel à $H_o$.

Déplacement de Knight des électrons s

Dans le cas où l'environnement du spin nucléaire I est cubique, seule les parties scalaires du tenseur T sont différentes du zéro. Pour des électrons indépendants

$$H = -\frac{8\pi}{3} \langle |\psi_k(o)|^2 \rangle_F \chi_p \Omega \gamma\hbar(\vec{I}.\vec{H}_o) \quad \text{(I. 15)}$$

$\Omega$ est le volume atomique

et $\chi_p$ est exprimé en unité de volume

le déplacement relatif de la fréquence de résonance ou du champ de résonance

$$K_S = \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \chi_k(o) \Big|^2 F'p \qquad \text{(I. 16)}$$

Pour un cristal dont la symétrie est inférieure à la symétrie cubique, il faut ajouter au déplacement isotrope, un terme anisotrope

$$-\gamma\hbar \left[ k'_x I_x H_x + K'_y I_y H_y + K'_z I_z H_z \right] \qquad \text{(I. 17)}$$

ox, oy, oz sont les axes principaux du tenseur T. Seule est efficace pour le déplacement de fréquence la composante parallèle au champ interne anisotrope. Si $k'_x = k'_y = -\frac{1}{2} k'_z = \frac{1}{2} k'_{\parallel}$ (cas d'un cristal à symétrie axiale), le déplacement relatif de fréquence devient

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = K_s + \frac{1}{2} K'_{\parallel} \ (\cos^2\theta - 1) \qquad \text{(I. 18)}$$

Dans un échantillon polycristallin le déplacement anisotrope se traduit par un élargissement proportionnel au champ appliqué $H_o$.

Métaux de transition

1) Contribution des électrons "d"

L'interaction dipolaire ne contribue pas au déplacement de Knight. En l'absence du couplage spin orbite et dans une symétrie cubique,

$$\langle n, k\sigma | \ \frac{\vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{r}.\vec{S})}{r^5} \ | n, k\sigma \rangle = 0 \qquad \text{(I. 19)}$$

n représente une fonction d'onde "d" appartenant aux représentations $\Gamma_3$ et $\Gamma_5$ du groupe ponctuel cubique.

En traitant les électrons "d" par l'approximation de liaisons fortes, leur contribution au déplacement de Knight est donnée par

$$K_d(T) = -\frac{8\pi}{3} \Omega \langle | \phi_{cp}(o) |^2 \rangle \chi_d \qquad \text{(I. 20)}$$

avec $$| \phi_{cp}(o) |^2 = - \sum \frac{2J_n}{E_n - E_l} a_{ls}(o) \ a_{ns}(o)$$

$J_n$ est l'intégral de Coulomb entre les états $\psi_{3d\downarrow s}$ et $\psi_{3d\uparrow ns}$

$a_{1s}(o)$ et $a_{ns}(o)$ sont les amplitudes des fonctions "s" à l'origine.

Comme $<|\phi_{cp}(o)|^2> \ll <|\psi_s(o)|^2>$

alors que $\chi_d \gg \chi_s$

$k_d$ peut compenser $k_s$.

2) Contribution orbitale

La contribution orbitale au déplacement de Knight est égale à

$$K_{orb} = 2\Omega \frac{\mu_B^2}{(2\pi)^3} \int dk \sum_{n \neq m} \frac{f(E_{nk}) - f(E_{mk})}{E_{nk} - E_{mk}} <nk|L|mk><mk|\frac{L}{r^3}|nk>$$

Si la partie radiale des fonctions $|nk>$ et $|mk>$ sont identiques,

$$K_{orb} = 2\Omega <r^{-3}>_{métal} \chi_{orb}$$

Généralement, on ne connaît que la valeur de $<r^{-3}>$ d'un atome libre ou d'un ion. Le facteur correctif $\zeta$ tel que $<r^{-3}> = \zeta <r^{-3}>_{atome}$ est compris entre 0,5 et 1.

c. Evolution du déplacement de Knight en fonction de la température

Nous avons vu dans l'introduction que la bande "s" d'un métal de transition est une bande plate. La densité d'état "s" au niveau de Fermi ne varie pratiquement pas. La susceptibilité $\chi_s$ et le déplacement de Knight correspondant restent constants. La susceptibilité orbitale et le terme orbital du déplacement de Knight ($K_{orb}$) sont obtenus en faisant des moyennes sur toute la bande ; ces termes sont eux aussi, en général, peu sensibles à la température. La susceptibilité de bande ($\chi_d$) et le déplacement de Knight ($K_d$) sont les seuls termes sensibles aux irrégularités de la densité d'état "d" au niveau de Fermi. La partie isotrope du déplacement de Knight s'écrit en définitive

$$K(T) = \frac{8\pi}{3}\Omega\chi_p^s <|\psi(o)|^2> - \frac{8\pi}{3}\Omega <|\phi_{cp}(o)|^2> \chi_p^d(T) + 2\Omega\chi_{orb} <r^{-3}> \qquad (I.\ 21)$$

ou $K(T) = K_s + K_d(T) + K_{orb}$

D. TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE

Les taux de relaxation $1/T_1$ et $1/T_2$ mesurent les fluctuations du champ hyperfin transversalement et parallèlement à la direction du champ appliqué ($H_o$). La partie diagonale de l'interaction hyperfine est à l'origine du déplacement de Knight, la partie non diagonale de la même interaction peut induire des transitions entre les états de spin. C'est le mécanisme de relaxation. Comme il y a conservation de l'énergie totale, le processus peut être décrit comme une diffusion des électrons.

Soit $H = \mu_N . H_e$

l'hamiltonien d'interaction.

Avec la notation

$$H_e^- = H_e^x - iH_e^y \qquad \text{on a}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{kk' \\ mm' \\ \sigma\sigma'}} |\langle mk\sigma | \gamma_n \hbar H_e^- | m'k'\sigma' \rangle|^2 \delta(E_{mk\sigma} - E_{m'k'\sigma'} + \hbar\omega_o)$$

$$\times f(E_{mk\sigma}) \left[ 1 - f(E_{m'k'\sigma'}) \right] \qquad \text{(I. 22)}$$

m et m' sont les indices de bande. Si $\hbar\omega / k_B$ est très faible, la différence d'énergie entre les deux états peut être négligée dans l'expression

$$f(E_{nk}) \left[ 1 - f(E_{nk}) \right] ,$$

et on peut considérer qu'elle est pratiquement égale à

$$\frac{kT}{3} \delta(E_{nk\sigma} - E_F) ;$$

la fonction $\delta$ assure la conservation de l'énergie.

a. Contribution des électrons "s"

Dans ce cas $H_e$ est tout simplement l'interaction de contact (I. 1) et (I. 2). La sommation sur tous les états électroniques donne

$$\frac{1}{T_{1S}} = \frac{4\pi}{\hbar} (\gamma_N \hbar^2 H_s)^2 \left(\frac{N_s(E_F)}{N}\right)^2 k_B T \qquad \text{(I. 23)}$$

d'où $$\frac{1}{TT_{1s}} = R_s$$

On a ainsi une relation entre la partie diagonale et non diagonale de l'interaction hyperfine. Comme la densité d'état au niveau de Fermi est proportionnelle à la polarisation des spins, la relation entre le temps de relaxation ($T_1$) et le déplacement de Knight est simple et s'écrit

$$\frac{1}{(T_1 T)_s} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right)^2 K_s^2 \qquad \text{(I. 24)}$$

C'est la relation de KORRINGA (1950). L'écart par rapport à cette relation est attribué aux interactions électrons-électrons (T. MORIYA (1963), Y. OBATA (1963, A.NARATH (1967) ).

b. Contribution des électrons d

Nous avons montré en étudiant les interactions électron-noyau que les électrons "p" et "d" non appariés peuvent induire un déséquilibre de densité de spin des électrons "s" du coeur. Dans ce cas, on peut obtenir une relation de type Korringa entre le temps de relaxation associé aux électrons "d" et leur déplacement de Knight en tenant compte de la dégénérescence de la bande "d". En effet, pour une symétrie cubique, les cinq états atomiques "d" se séparent en un doublet appartenant à la représentation $\Gamma_3$ et un triplet appartenant à la représentation $\Gamma_5$. Dans un calcul de liaisons fortes, les fonctions d'onde

$$\psi_{mk} = \sum_j \sum_{n=1}^{} a_{mkn} \phi_n (\vec{r}-\vec{R}_j) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_j}$$

peuvent s'écrire, en choisissant les deux représentations irréductibles,

$$\psi_{mk} = \sum_j \sum_{m=1}^{2} a_{mkn} \phi_n (\vec{r}-\vec{R}_j) + \sum_{n=1}^{3} a_{mkn} \phi_n (\vec{r}-\vec{R}_j) e^{i\vec{k}_i R_j}$$

on définit $f = \sum_{n=1}^{3} |a_{mkn}|^2_F$

comme étant le poids de $\Gamma_5$ à la surface de Fermi et on développe dans l'expression de $1/T_1$, les fonctions de Bloch en une série de fonctions atomiques, ce qui donne (Y. YAFET et col. 1963).

$$\frac{1}{T_{1cp}} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} (\gamma_N \hbar^2 H_d)^2 \, T \left(\frac{N_d(E_F)}{N}\right)^2 \left(\frac{1}{3} f^2 + \frac{1}{2} (1-f)^2\right) \qquad \text{(I. 25)}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\frac{1}{(T_1 T)_{cp}} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right)^2 k_d^2 \left(\frac{1}{3} f^2 + \frac{1}{2} (1-f)^2\right) \qquad \text{(I. 26)}$$

d'où $\frac{1}{(T_1 T)_{cp}} = R_{cp} \, p$

$\frac{1}{3} f^2 + \frac{1}{2} (1-f)^2 = p$ est un facteur de réduction qui est minimum pour $f = 3/5$.

c. Contribution orbitale

Il n'y a pas de relation du type Korringa entre $1/T_{1\ orb}$ et $K_{orb}$ parce que la densité d'état au niveau de Fermi n'intervient pas dans l'expression de $K_{orb}$ alors qu'elle intervient dans celle de $1/T_{1\ orb}$

$$\frac{1}{T_{1\ orb}} = \frac{4\pi}{\hbar} (\gamma_n \hbar^2 H_{orb})^2 \, T \left(\frac{N_d(E_F)}{N}\right)^2 \left(2.\frac{1}{3} f (2 - \frac{5}{2} f)\right) \qquad \text{(I. 27)}$$

d'où $\frac{1}{(T_1 T)_{orb}} = R_{orb} q$

$\frac{2}{3} f(2 - \frac{5}{2} f) = q$ est un facteur de réduction qui est maximum pour $f = 3/5$.

Bien qu'il n'existe pas de relation entre $1/T_{1\ orb}$ et $K_{orb}$, l'expérience montre que lorsque $K_{orb}$ est maximum $1/T_{1\ orb}$ est minimum et inversement. Par exemple dans le cas du Palladium, $K_{orb}$ est faible (J.A. SEITCHICK 1964), et la contribution

orbitale au temps de relaxation est la plus importante (A. NARATH 1966). Par contre pour le Molybdène $K_{orb}$ est important et $1/T_{1\ orb}$ est faible (NARATH 1966).

E. LARGEUR DE RAIE ET INTERACTION DIPOLE-DIPOLE

Pour un système de spins soumis à un champ magnétique inhomogène ou des cristaux imparfaits où les couplages des moments nucléaires quadrupolaires avec de petits gradients de champ électrique varient au hasard d'un site cristallin à l'autre, la largeur de raie est due aux différences de fréquence de résonance des spins individuels ou de groupes de spins et non aux interactions entre ces spins.

a. Largeur de raie dipolaire

La situation est différente lorsque la largeur de raie est due aux interactions entre des spins voisins. L'interaction entre deux moments

$$\mu_j = \gamma_j \hbar I_j$$

$$\mu_k = \gamma_k \hbar I_k$$

est l'interaction dipole dipole

$$\mathcal{H}_{dip} = \sum_{j<k} \frac{\gamma_j \gamma_k}{r_{jk}^3} \hbar^2 \left[ \vec{I}_j \vec{I}_k - 3 \frac{(\vec{I}_j . \vec{r}_{jk})(\vec{I}_k . \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right] \quad \text{(I. 28)}$$

$$= \sum_{j<k} W_{jk}$$

Dans un champ magnétique $H_o$, l'hamiltonien du système de spins s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_{dip}$$

$\mathcal{H}_o$ est le terme Zeemann égal à

$$-\gamma \hbar H_o \sum_j I_z^j$$

Le niveau d'énergie $\hbar E_m^o = - \hbar H_o m$

où m est la valeur propre de $I_z = \sum_j I_z^j$ correspond à une multiplicité d'états $|m>$. Si l'on ne considère dans l'hamiltonien perturbateur que les termes qui contribuent à lever la dégénérescence des niveaux d'énergie au premier ordre en perturbation (I. 24) devient

$$\mathcal{H}'_{sec} = \sum_{j\,k} \gamma_j \gamma_k \hbar^2 \left\{ I_z^j I_z^k - \frac{1}{4}\left(I_+^j I_-^k + I_-^j I_+^k\right) \right\} \times (1-3\cos^2\theta_{jk})\, r_{jk}^{-3} \qquad \text{(I. 29)}$$

Cet hamiltonien tronqué sépare le niveau d'énergie $\hbar E_m^o$ en sous-niveaux faiblement espacés. Il en résulte un élargissement de la raie de résonance.

b. Calcul de la largeur de raie

Méthode des moments

Une courbe de résonance représentée par une fonction de forme $f(\omega)$ centrée sur $\omega_o$ a un moment d'ordre n

$$M_n = \int (\omega-\omega_o)^n f(\omega)\, d\omega \qquad \text{(I. 30)}$$

La courbe de Gauss est représentée par la fonction

$$f(\omega) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(\omega-\omega_o)^2}{2\Delta^2}$$

son second moment $M_2 = \Delta^2$
et son quatrième moment $M_4 = 3\Delta^4$

La demi largeur de raie à mi-hauteur $\delta$ est reliée à $\Delta$ par la relation

$$\delta = \Delta\sqrt{2\ln 2} \quad .$$

Si la forme de la raie de résonance est lorentzienne

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{\delta^2 + (\omega-\omega_o)^2}$$

où $\delta$ est la demi-largeur à mi-hauteur ; en général, on ne peut pas définir de second moment pour cette courbe à cause de la divergence

de l'intégrale (I. 30).

VAN VLECK (1948) a calculé des expressions de $M_2$ pour une poudre. Lorsque la poudre est constituée par des spins identiques

$$M_2(I.I) = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 \, I(I+1) \sum_j \frac{1}{r_{jk}^6} \qquad \text{(I. 31)}$$

Pour un système de spins non identiques, il faut ajouter à (I. 31) le terme d'interaction I.S

$$M_2(I.S) = \frac{4}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \, S(S+1) \sum_j \frac{1}{r_{jk}^6} \qquad \text{(I. 32)}$$

$\gamma_s$ et s sont le rapport gyromagnétique et le spin des noyaux non résonants. La sommation est étendue à tous les sites occupés par les spins s qui entourent I. En définitive

$$M_2 = M_2(II) + M_2(IS). \qquad \text{(I. 33)}$$

L'existence de couplages quadrupolaires modifie de façon appréciable l'élargissement dipolaire.

Largeur de raie et temps de relaxation spin-spin

Nous verrons dans l'étude de la formation des échos de spins dans le solide comment la largeur de raie est reliée au temps de relaxation spin-spin ($T_2$) de façon naturelle et non équivoque. Cependant on peut dire que dans tous les cas où $T_2$ est unique, la courbe de résonance est une courbe de Lorentz avec une demi-largeur à mi-hauteur

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2}$$

# CHAPITRE II

## METHODE DES ECHOS DE SPINS EN R.M.N.

A. PRINCIPE DE LA METHODE DES ECHOS DE SPINS

La substance à étudier est soumise à deux champs ; un champ statique $H_o$, dirigé suivant l'axe des z, et un champ oscillant $H_1$. Ce champ oscillant est perpendiculaire à $H_o$ et l'on prend par commodité son amplitude égale à $2H_1$. Si l'on convient de prendre pour origine des coordonnées fixes, appelées aussi coordonnées de laboratoire, le milieu de la bobine émettrice, le champ oscillant aura pour composantes

$$H_{1x} = 2H_1 \cos \omega_o t$$
$$H_{1y} = 0$$
$$H_{1z} = 0$$
$$\omega_o = -\gamma H_o \text{ est la fréquence de Larmor.}$$

Considérons maintenant un système de coordonnées (x'y'z'), de même origine que le système fixe (xyz), mais tournant à la fréquence de Larmor $\omega_o$ autour de l'axe z' confondu avec z. Dans ce trièdre tournant, $H_o$ est éliminé, et les spins nucléaires soumis au champ $H_1$, précessionnent à la vitesse $\omega_1=\gamma H_1$. A ce mouvement de précession se superpose d'ailleurs un faible mouvement de nutation. Après l'impulsion de champ haute fréquence, de durée $\Delta t$, les spins nucléaires ont tourné d'un angle $\phi=\gamma H_1 \Delta t$. On modifie l'angle $\phi$ en agissant soit sur l'amplitude du champ oscillant, soit sur la durée d'application. Après une impulsion $\phi_1=\pi/2$, la direction du moment macroscopique dans le repère tournant est confondue avec la direction positive de l'axe y. Dans le système fixe, le moment a une direction quelconque dans le plan (xy).

Nous avons considéré jusqu'alors que l'échantillon est un ensemble sur lequel règne le même champ $H_o$. En réalité, il contient des noyaux qui voient un champ plus fort et d'autres un champ plus faible. Il s'en suit que les fréquences de Larmor de ces groupes de noyaux sont supérieures ou inférieures à la fréquence moyenne. Le groupe isochromatique ayant exactement la fréquence $\omega_o$ reste fixe dans le trièdre x'y'z', les autres avancent ou retardent par rapport à lui. Il y a un éparpillement des moments dans le plan

x'y'. Le moment transversal diminue et cela d'autant plus vite que le champ $H_o$ est inhomogène. Si l'on applique une deuxième impulsion $\phi=\gamma H_1 \Delta t = \pi$ au temps $\tau$ après la première, on observe un signal d'induction appelé écho au bout du temps $2\tau$. L'amplitude de ce signal est plus petite que celle du signal de précession libre car, pendant le temps $2\tau$ qui sépare les deux signaux, une partie des noyaux continue à précessionner de façon incohérente.

B. ECHOS DANS LES SOLIDES

L'étude quantique de la formation des échos a des avantages sur la formulation classique. Elle permet d'expliquer l'amortissement du signal de précession libre et la formation des échos dans les solides ; elle rend plus explicite les relations entre la méthode des échos de spins et la résonance magnétique nucléaire en continu.

a. Le hamiltonien

Le terme principal du hamiltonien des spins I dans un champ magnétique fort $H_o$ est le terme Zeeman

$$H_z^o = -\gamma H_o \sum_i H_z^i = \omega_o \sum_i I_z^i$$

La distribution des champs de résonance due à une inhomogénéité macroscopique du champ $H_o$, ou à l'anisotropie de déplacement de Knight, ou encore à des inhomogénéités microscopiques introduit le terme

$$H_z^l = \sum_i b_i I_i^z$$

A ces deux termes, il faut ajouter :

- L'interaction dipolaire et pseudo-dipolaire entre le spin I

$$H_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} B_{ij} \, (I_i I_j - 3 I_i^z I_j^z) \quad \text{(A. ABRAGAM 1965 H. ALLOUL et col. 1967)}$$

avec $$B_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} + b_{ij} \right) (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)$$

$\theta_{ij}$ est l'angle entre $r_{ij}$ et oz.

- L'interaction d'échange

$$\mathcal{H}_{ech} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} J_{ij} \, I_i \, I_j$$

- L'interaction entre les spins résonants I et les spins non résonants S

$$\mathcal{H}_{is} = \sum_{i,j'} C_{ij'} \, I_i^z \, S_{j'}^z$$

- Enfin l'interaction quadrupolaire

$$\mathcal{H}_Q = \sum_i a_i \, (I_i^z)^2$$

avec $$a_i = \frac{3e^2 q_i Q}{8I(2I-1)h} \, (3 \cos^2 \phi_i - 1)$$

$\phi_i$ est l'angle entre $z_i$ et le champ appliqué $H_o$

Le hamiltonien total est donc égal à

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z^o + \mathcal{H}_z^1 + \mathcal{H}_{dd} + \mathcal{H}_{ech} + \mathcal{H}_{is} + \mathcal{H}_Q$$

Les interactions spin-spin contribuent à l'élargissement homogène de la raie. L'élargissement inhomogène se produit lorsque les spins résonants I interagissent avec le gradient de champ électrique ; dans ce cas, la contribution d'un spin $I_i$ à $\mathcal{H}_z^1$ et à $\mathcal{H}_Q$ varie suivant l'indice i.

Dans les alliages métalliques, il y a aussi élargissement inhomogène quand il y a une anisotropie de déplacement de Knight (N. BLOEMBERGEN 1953) ou lorsqu'il existe un champ démagnétisant important (forte susceptibilité paramagnétique (L.E. DRAIN 1962). Les oscillations spatiales du déplacement de Knight ou du gradient de champ électrique introduisent des inhomogénéités à l'échelle microscopique.

b. Mouvement d'un système de spin dans un champ $H_o$

Soit $\rho$ la matrice densité décrivant le système de spins dans le trièdre fixe. L'intensité du signal induit dans la bobine réceptrice est proportionnelle à

$$\langle I+ \rangle = \mathrm{Tr}(\rho I+) \qquad \text{(II. 1)}$$

avec $I+ = I_x + iI_y$

Si l'on écrit le hamiltonien qui décrit le mouvement des spins sous la forme

$$\hbar H = \hbar(H_o + H') \qquad \text{(II. 2)}$$

dans le trièdre tournant, le système de spins est décrit par la matrice densité

$$\rho' = \exp(-iH_z^o t)\ \rho\ \exp(iH_z^o t) \qquad \text{(II. 3)}$$

et
$$Tr(\rho I_+) = Tr\left[\exp(-iH_z^o t)\ \rho'\ \exp(iH_z^o t) I_+\right] \qquad \text{(II. 4)}$$

$$= Tr\left[\rho'\ \exp(-iH_z^o t) I+\ \exp(iH_z^o t)\right] \qquad \text{(II. 5)}$$

En se servant de la relation

$$\exp(iH_o t) I_+\ \exp(-iH_o t) = I_+\ \exp(-i\omega_o t) \qquad \text{(II. 6)}$$

$$Tr(\rho I_+) = \exp(-i\omega_o t)\ Tr(\rho' I_+) \qquad \text{(II. 7)}$$

Le premier facteur représente la précession de Larmor de fréquence $\omega_o = -\gamma H_o$.
Le second facteur représente le mouvement des spins dans le trièdre tournant. Dans ce trièdre, le hamiltonien tournant est tout simplement $H'$, et le mouvement des spins est beaucoup plus lent. On observe en principe l'enveloppe du signal haute fréquence. Son intensité est proportionnelle à

$$E \simeq Tr(\rho' I_+) \qquad \text{(II. 8)}$$

c. Matrice densité

Avant la première impulsion, le système des spins est en équilibre thermique et sa matrice densité est

$$\rho(o) \simeq \exp(-hH/kT) \qquad \text{(II. 9)}$$

$$\simeq 1 + \frac{\hbar\omega_o I_z}{kT}$$

Le terme constant 1, et le facteur de proportionalité, $\hbar\omega_o/kT$, ne contribuent pas au signal ; l'impulsion n'agissant que sur les spins I, $\rho(o)$ est donc proportionnelle à $I_z$.

Immédiatement après la première impulsion $\phi_1=\pi/2$, $\rho$ est proportionnelle à $I_x$. Puis l'évolution du système est gouverné par

$$\rho(t) = \exp(-iH't)I_x \exp(iH't) \qquad \text{(II. 10)}$$

au bout d'un temps $\tau$, on applique une deuxième impulsion $\phi_2=\pi$. Immédiatement après cette impulsion

$$\rho(\tau+) = \exp(-i\bar{H}'t)\ I_x \exp(i\bar{H}'t) \qquad \text{(II. 11)}$$

$I_x$ n'étant pas modifié par la deuxième impulsion ; puis le système évolue librement.

$$\rho(t>\tau+) = \exp(-iH'(t-\tau)\rho(\tau+) \exp(iH'(t-\tau)\ ) \qquad \text{(II. 12)}$$

$$= \exp(-iH'(t-\tau)\ ) \exp(-i\bar{H}'\tau)I_x \exp(i\bar{H}\tau)\exp(iH(t-\tau)) \qquad \text{(II. 13)}$$

Si l'on écrit $H'$ sous la forme

$$H' = H_1 + H_2$$

avec
$$H_1 = H_{dd} + H_{éch} + H_Q$$

$$H_2 = H_z^1 + H_{IS}$$

une impulsion de $\pi$ change le signe de $H_z^1$ et $H_{IS}$ d'où

$$\rho(t>\tau+) = \exp -i(H_1-H_2)(t-\tau)\exp-i(H_1-H_2)\tau\ I_x\exp i(H_1-H_2)\tau\exp i(H_1+H_2)(t-\tau)$$

Les interactions spin-spin décroissent comme $1/r^3$ ; ce sont des interactions de courte portée. Au-delà d'un rayon critique $R_c$, on peut les négliger complètement. si, à l'intérieur de $R_c$, $H_z^1$ et $H_Q$ introduisent des variations plus rapides que les interactions spin-spin, l'on a un élargissement microscopique sinon l'élargissement est macroscopique.

d. Amplitude de l'écho ; élargissement macroscopique

On néglige $H_{IS}$ ; la variation de $H_z^l$ est plus lente que celle de $H_1$ alors

$$\left[H_1, H_z^{li}\right] = 0$$

avec $$H_z^{li} = b_i \sum_{j \in v_i} I_z^j ;$$

chaque grain de poudre de l'échantillon est assimilé à un volume $v_i$ élémentaire.

$$\rho_i(t>\tau+) = \exp -i\left[H_1 t + H_z^{li}(t-2\tau)\right] \; I_x^{v_i} \exp i\left[H_1 t + H_z^{li}(t-2\tau)\right] \quad \text{(II. 15)}$$

Si de plus $H_1$ est indépendant de v , au temps $2\tau$ on aura

$$\rho(t=2\tau) = \exp -iH_1 2\tau) \; I_x \; \exp(iH_1 2\tau) \quad \text{(II. 16)}$$

et le signal au temps $2\tau$ est donné par

$$E(2\tau) = Tr\left[\rho(2\tau) I_x\right]$$

$$\cdot \; Tr\left[\exp(-iH_1 2\tau) I_x \exp(iH_1 2\tau) I_x\right]$$

(II. 17)

Pour un métal pur, de spin 1/2, à déplacement de Knight isotrope $H_Q$=o. E( ) est tout simplement la fonction d'autocorrélation réduite, transformée de Fournier de la raie d'absorption (I.S. LOWE et col. 1957). En effet, si on pose

$$I_x(2\tau) = \exp(iH_1 2\tau) I_x \exp(-iH_1 2\tau) \quad \text{(II. 18)}$$

I (2 ) est l'opérateur de Heisenberg qui représente le mouvement de I au temps 2 sous l'influence de $H_1$

$$E(2\tau) = Tr\left[I_x(2\tau) I_x\right] \quad \text{(II. 19)}$$

Lorsque la raie de résonance est inaccessible en R.M.N. en continue, la méthode des échos de spin est le moyen idéal pour la déterminer.

e. Amplitude de l'écho ; élargissement microscopique

La variation de $H_z^1$ est plus rapide que celle de $H_1$. On traite $H_1$ comme une perturbation par rapport à $H_z^1$ et on ne garde que la partie de $H_1$ qui commute avec $H_z^1$

$$\rho(2\tau) = \exp(-iH'_1 2\tau)\ I_x \exp(iH'_1 2\tau) \qquad \text{(II. 20)}$$

$H'_1$ est le hamiltonien $H_1$ tronqué

$$H'_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} I_i^z I_j^z + \sum_i a_i (I_i^z)^2 \qquad \text{(II. 21)}$$

Le signal est donné par

$$E(2\tau) = Tr\left[\rho(2\tau) I_x\right]$$

Dans l'expression de $E(2\tau)$, il est possible de séparer la contribution des interactions spin-spin de celle des interactions quadrupolaires.

1) Les interactions spin-spin sont très importantes et $H_Q = 0$ $E(2\tau)$ est modulée et l'effet de modulation est d'autant plus important que le rapport $H_{ech}/H_{dip}$ est grand. C'est le cas des métaux lourds étudiés par ALLOUL (1967).

2) On peut négliger dans $H_1$ les interactions spin-spin $H_1 \ll H_Q$. $E(2\tau)$ est une fonction périodique et sa période est fonction de $(a_i)$. H. ABE et col. (1966), P.C. RIEDI (1967), S. DOMNGANG et col. (1968) ont étudié ce cas pour des échantillons ferromagnétiques et les isolants.

f. Forme et amplitude de l'écho dans le cas où l'impulsion de refocalisation $t_2$ est différente de $\pi$.

Posons $\exp(-iH'\tau) = R$ ; R est un opérateur unitaire de rotation.

$$\rho(\tau+) = R\,\rho(\tau)\,R^{-1}$$

et pour $t>\tau$, l'évolution de la matrice densité sera décrite par

$$\rho(t>\tau+) = \exp(-iH'(t-\tau)\quad \rho(\tau+)\exp(iH'(t-\tau)$$

l'intensité du signal est donnée par

$$E(t) = Tr(\rho(t)I+)$$

Pour avoir la forme et l'amplitude de l'écho, il faut intégrer $E(t)$ sur la distribution $f(b)$ des fréquences magnétiques et $g(a)$ des fréquences quadrupolaires. Comme les calculs deviennent très vite inextricables, on néglige dans $H'$ tous les termes sauf $H_z^1, H_Q$ et on suppose de plus que

$$\int g(a)\,da = \int f(b)\,db = 1$$

On obtient pour l'écho au temps t

$$E(t) = \sum_{mm'm''} \langle m|R|m''\rangle\langle m'|R^{-1}|m+1\rangle\langle m''|\rho(o)|m'\rangle\left[I(I+1)-m(m+1)\right]^{1/2}$$

$$\times \int g(a)\,f(b)\,\exp\left[i\,(t-\cdot)\left((2m+1)a+b\right) + \tau\left(a(m'+m'')+b\right)\left(m'-m''\right)\right]dadb$$

$E(t)$ est en général inobservable ; Si, pour des valeurs de t, les signaux provenant des différents groupes de noyaux sont en phase, on observe un signal. Les valeurs de t pour l'écho doivent satisfaire la condition

$$\frac{t-\tau}{\tau} = \frac{a(m''+m')+b}{(2m+1)a+b}\quad (m''-m')$$

avec $m''-m' = \pm 1$ ou $0$.

<u>Les différents échos</u>

$H_Q=o$ , $a=o$. Il apparaît un écho unique, purement magnétique, au temps $t = 2\tau$

$$m''-m' = +1 \qquad \text{strictement}$$

c'est l'écho découvert par EL.HAHN (1950).

$H_z^1 = o$ , b=o. On a une perturbation purement quadrupolaire. Un écho apparaît au temps t =2τ et suivant les valeurs de I, d'autres échos peuvent apparaître à d'autres valeurs de t≠2τ,

$$\text{avec } m''-m' = \pm 1$$

La formation de ces échos, dits de SOLOMON (1958) n'est pas possible dans les alliages magnétiques, à cause de l'élargissement magnétique très important

$H_z^1 \neq o$ ; $H_Q \neq o$ On a des échos si

$$2m+1 = m''+m'$$
$$\text{et} \quad m''-m' = +1$$

Un seul écho apparaît au temps t = 2τ.

Cette situation ressemble apparemment au cas a=o. L'écho est donné par

$$E(t) = \sum_{m\, m'm''} \langle m|R|m''\rangle\langle m'|R^{-1}|m+1\rangle\langle m''|\rho(o)|m'\rangle \left[I(I+1)-m(m+2)\right]^{1/2}$$
$$\times \int f(a)\ f(b)\ \exp\left[i(t-2\tau)\ \ ((2m+1)a+b)\right] da\ db$$

La contribution de m= -1/2 est indépendante de a et donne une composante magnétique

$$E(2\tau,(m=-1/2)) = \langle -\tfrac{1}{2}|R|1/2\rangle\langle -\tfrac{1}{2}|R^{-1}|\ \tfrac{1}{2}\rangle\langle\tfrac{1}{2}|\rho(o)|-\tfrac{1}{2}\rangle$$
$$\times\ (I+\tfrac{1}{2})\int f(b)\ \exp\left[ib(t-2\tau)\right]\ db$$

L'écho combiné a≠o, b≠o, a donc une forme hybride (BUTTERWORTH 1965, DOWLEY 1965, DOMNGANG et col. 1966) et son amplitude varie en fonction de l'angle de rotation de la deuxième impulsion. Nous verrons dans l'étude expérimentale que pour certains de nos échantillons, nous nous trouvons dans ce cas ; les échos de Solomon sont supprimés par les inhomogénéités magnétiques.

Remarque

Toute l'étude de la formation des échos de spins dans les solides que nous venons de faire suppose que l'on se place à basse température (il n'y a pas de diffusion atomique). Elle suppose aussi que le temps de relaxation spin-réseau ($T_1$) est long et ne contribue pas à la largeur de raie de résonance. Cela n'est pas toujours le cas de nos alliages. Elle suppose enfin que l'intensité du champ radiofréquence est suffisante pour qu'une impulsion $\pi/2$ retourne tous les spins dans le plan perpendiculaire à l'axe des z.

# CHAPITRE III

## DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE MESURE

A. LE SPECTROMETRE

Nous disposons d'un spectromètre à fréquence fixe 15 MHz dont l'élément le plus important est le générateur de programmes. Il produit des séquences d'impulsions qui commandent l'ouverture et la fermeture de l'émetteur haute fréquence, déclenchent le balayage de l'oscilloscope et des appareils de mesure. Tous les programmes d'impulsion sont digitalisés afin de permettre une automatisation de la mesure et d'en garantir la précision.

La largeur des impulsions peut varier de façon continue de 1 µ sec à 1000 µ sec et la répétition des programmes d'impulsions de 10 m sec à 200 secondes. Une commande manuelle permet d'obtenir des temps de répétition supérieurs à 200 secondes.

L'écart entre les impulsions de 180° (suite de CARR et PURCELL) varie de 20 µsec à 400 msec par valeurs discrètes. Le retard des impulsions I et II varie de 10 µs à quelques secondes par valeurs discrètes et celui des impulsions I et III de façon continue et par valeurs discrètes de 1 µs à 10 ms.

Toutes les impulsions haute fréquence sont en cohérence de phase et en cohérence impulsionnelle. Cependant, on a la possibilité d'obtenir des impulsions en incohérence de phase. A la sortie de l'oscillateur, l'excitation du signal est de l'ordre de 100 Watts. Un amplificateur de puissance permet d'obtenir des puissances plus grandes. Le schéma de toute l'installation est représenté sur la fig. (III. 1).

a. Enregistrement des signaux

On peut soit observer directement les signaux à l'aide de l'oscilloscope, soit les photographier. De plus un intégrateur sélectif permet de choisir et d'enregistrer les points intéressants le long de la courbe du signal. Il permet aussi d'obtenir directement l'enveloppe d'une séquence d'échos et facilite l'enregistrement graphique des phénomènes rapides.

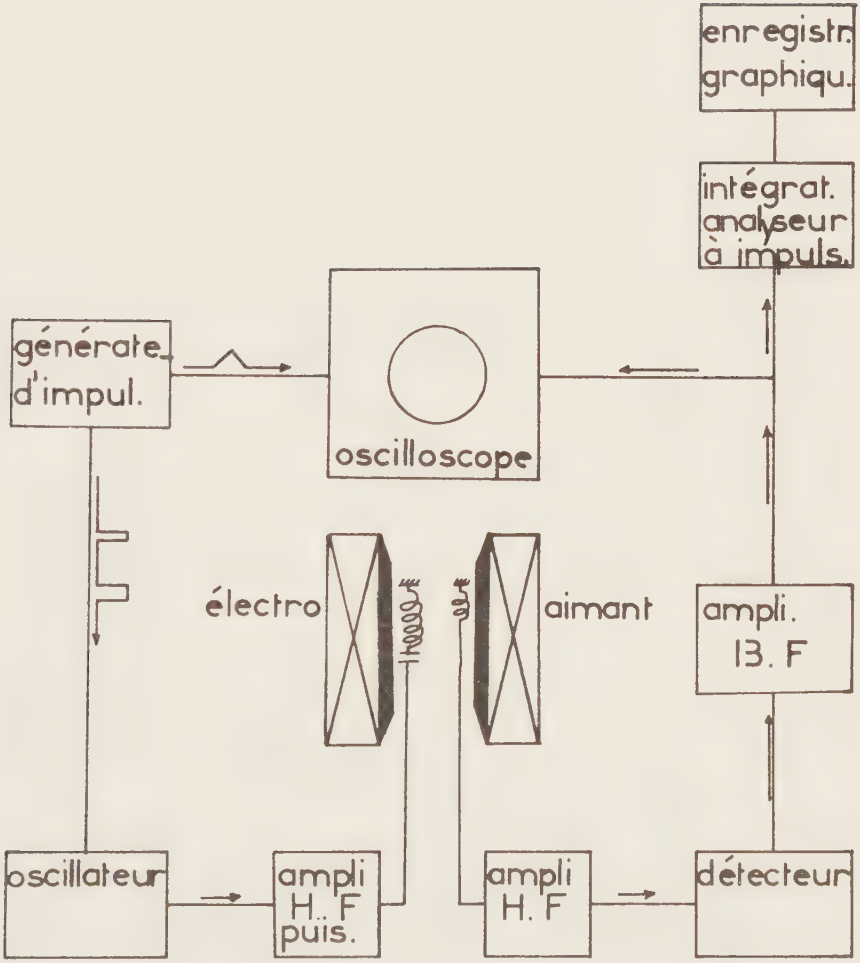

enregistr. graphiqu.
intégrat. analyseur à impuls.
générate. d'impul.
oscilloscope
électro
aimant
ampli. 13. F
oscillateur
ampli H.. F puis.
ampli H. F
détecteur

FIG (III.1)

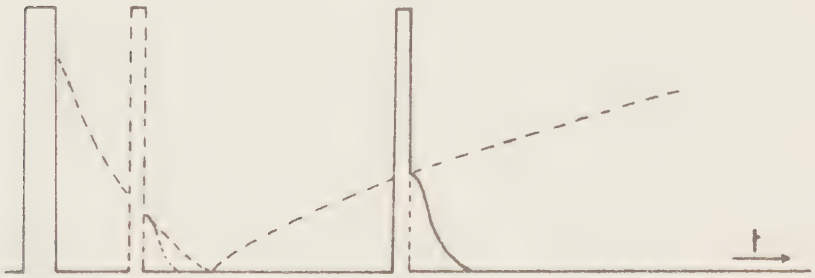
B. PROCEDES DE MESURE

a. Temps de relaxation spin-réseau

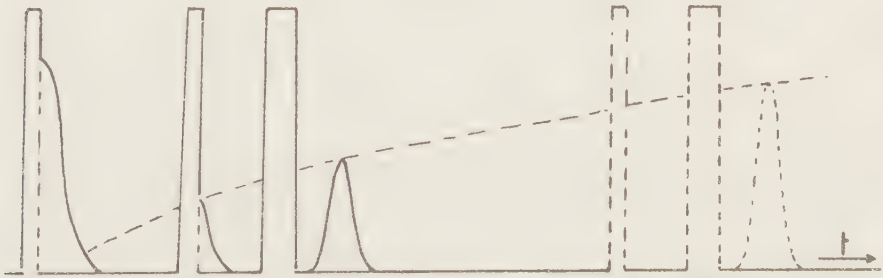
Toutes les méthodes de mesure des temps de relaxation reposent sur des combinaisons diverses d'impulsions de 90° et de 180°. Elles sont basées pour la mesure du temps de relaxation ($T_1$) sur la possibilité d'éliminer l'aimantation initiale dans la direction du champ appliqué $H_o$ par une ou plusieurs impulsions de 90° ou par une impulsion de 180°. Le choix de la méthode de mesure dépend essentiellement du signal que l'on a. Nous avons utilisé deux méthodes.

1) Une impulsion de 180° suivie à l'instant t d'une impulsion de 90° ; on observe alors l'enveloppe du signal de précession libre consécutif à l'impulsion de 90° en faisant varier t (fig. III. 2).

$$M = M_o\ (1-2\ e^{-t/T_1})$$




FIG(III.2)




FIG(III.3)

2) On applique deux impulsions de 90° séparées par un temps t, puis au temps t+$\Delta$t, une impulsion de refocalisation de 180°. On observe l'enveloppe de l'écho en faisant varier t (fig. III. 3)

$$M = M_o(1-e^{-t/T_1})$$

Dans les deux cas, le déclenchement de l'oscilloscope se fait à l'aide de la deuxième impulsion afin de garder le cadrage horizontal.

b. Temps de relaxation transversal

Dans un aimant parfait, le signal de précession libre consécutif à une impulsion de 90° est la transformée de Fourrier de la raie de résonance en continu. Il permet de déterminer le temps de relaxation ($T_2$). En présence des inhomogénéités, la constante de temps de ce signal ($T_m$) est tel que

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*}$$

où $T_2^*$ est la contribution due aux inhomogénéités du champ. Nous avons déterminé tous les temps de relaxation spin-spin à partir de l'enveloppe de l'amplitude des échos après une séquence d'impulsions (90°-180°) (fig. III. 4).

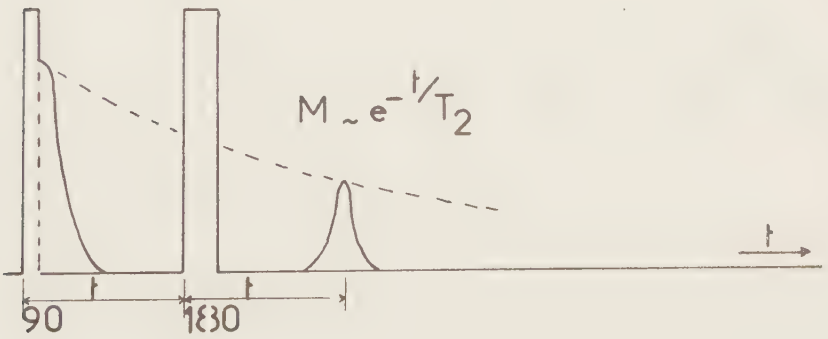



FIG (III. 4)

C. LE CHAMP $H_o$

Le champ statique $H_o$ est obtenu à l'aide d'un électro-aimant de 10 tonnes réalisé sur les plans de Forrer. La carcasse cubique et les noyaux tronconiques sont en fer doux. Le bobinage est constitué par du tube de cuivre de section carrée. Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau à l'intérieur des conducteurs. Les enroulements sont branchés en parallèle pour le refroidissement et en série pour le courant. La résistance du bobinage est de 0,5Ω. La température de l'eau de refroidissement n'est pas stabilisée.

L'électro-aimant peut être alimenté soit par un groupe Siemens de 150 kW pouvant débiter 500 Ampères sous 300 volts, soit par une alimentation stabilisée en courant à mieux que $10^{-5}$ au-dessus de 30 Ampères. Pour les mesures de résonance, nous utilisons l'alimentation stabilisée.

Les pièces polaires en fer Armco ont 20 cm de diamètre et 31 mm d'entrefer. Ils sont munis de shims, afin d'améliorer la plus importante source d'inhomogénéité : la décroissance du champ près du bord des pièces polaires. Ces pièces polaires permettent d'obtenir un champ maximum de 32 kOe. L'amélioration de l'homogénéité par polissage des pièces polaires ainsi que le parallélisme de ces dernières ont été suivis par la méthode de résonance nucléaire, en observant le signal des protons dans l'eau dopée. L'étude topographique du champ permet de mettre en évidence une homogénéité de l'ordre de $10^{-5}$.

L'étalonnage du champ en valeur absolue (courbe de première aimantation) a été fait par R.M.N. à 14 MHz à l'aide des noyaux suivants

| | |
|---|---|
| $^{1}H$ | 3288 Oe |
| $^{7}Li$ | 8460 Oe |
| $^{23}Na$ | 12431 Oe |
| $^{127}I$ | 16430 Oe |
| $^{2}H$ | 21420 Oe |

Les points intermédiaires ont été déterminés à l'aide d'un fluxmètre.

D. TETE DE MESURE A BASSE TEMPERATURE

Pour les mesures à basse température, nous avons construit la tête de mesure représentée sur la figure (III. 5). Le circuit résonant est un circuit LC série. La bobine a 32 spires bobinées sur un mandrin en téflon. Elle est de 22 mm de long et 9 mm de diamètre. La capacité d'accord se trouve à l'extérieur du cryostat, au-dessus du chapeau métallique. Entre elle et la bobine, le cable est constitué d'une gaine qui est tout simplement un tube en Tophet (acier inoxydable) de 23 mm de diamètre et 660 mm de long. L'âme est isolée de la gaine à ses extrémités par des perles en verre. Vers le récepteur, le cable est aussi fait de la même façon, mais avec un tube de diamètre plus faible (13 mm).

La bobine émettrice nous permet d'obtenir un champ haute fréquence ($H_1$) de 120 Oe au maximum. Nous remplissons largement la condition.

$$\delta H(\text{inhomogénéité du champ statique} << H_1$$

E. LE DISPOSITIF CRYOGENIQUE

Le cryostat est formé de deux parties :

- un vase à double paroi en pyrex dont la partie principale a un diamètre extérieur de 9 cm. Le vase se termine par une queue à double paroi de diamètre intérieur de 22 mm et de diamètre extérieur de 30 mm ; sa longueur étant de 200 mm. Le vase a une capacité d'environ quatre litres.

- un vase extérieur en polystyrène. Le centrage est obtenu à l'aide d'un anneau également en polystyrène. Le collage des différentes parties est faite à l'araldite. L'étanchéité au niveau de la queue est obtenue par simple pression du tube en pyrex sur le polystyrène et par l'emploi de la graisse à vide.

Les échantillons sont contenus dans des tubes en pyrex de 8 mm de diamètre extérieur soudé à un autre tube en pyrex qui traverse tout le cryostat. Le vase est fermé par un chapeau métallique qui comprend deux ouvertures : une ouverture centrale de diamètre 10 mm pour introduire l'échantillon et une deuxième ouverture de 12 mm de diamètre pour le remplissage à l'aide d'un siphon.

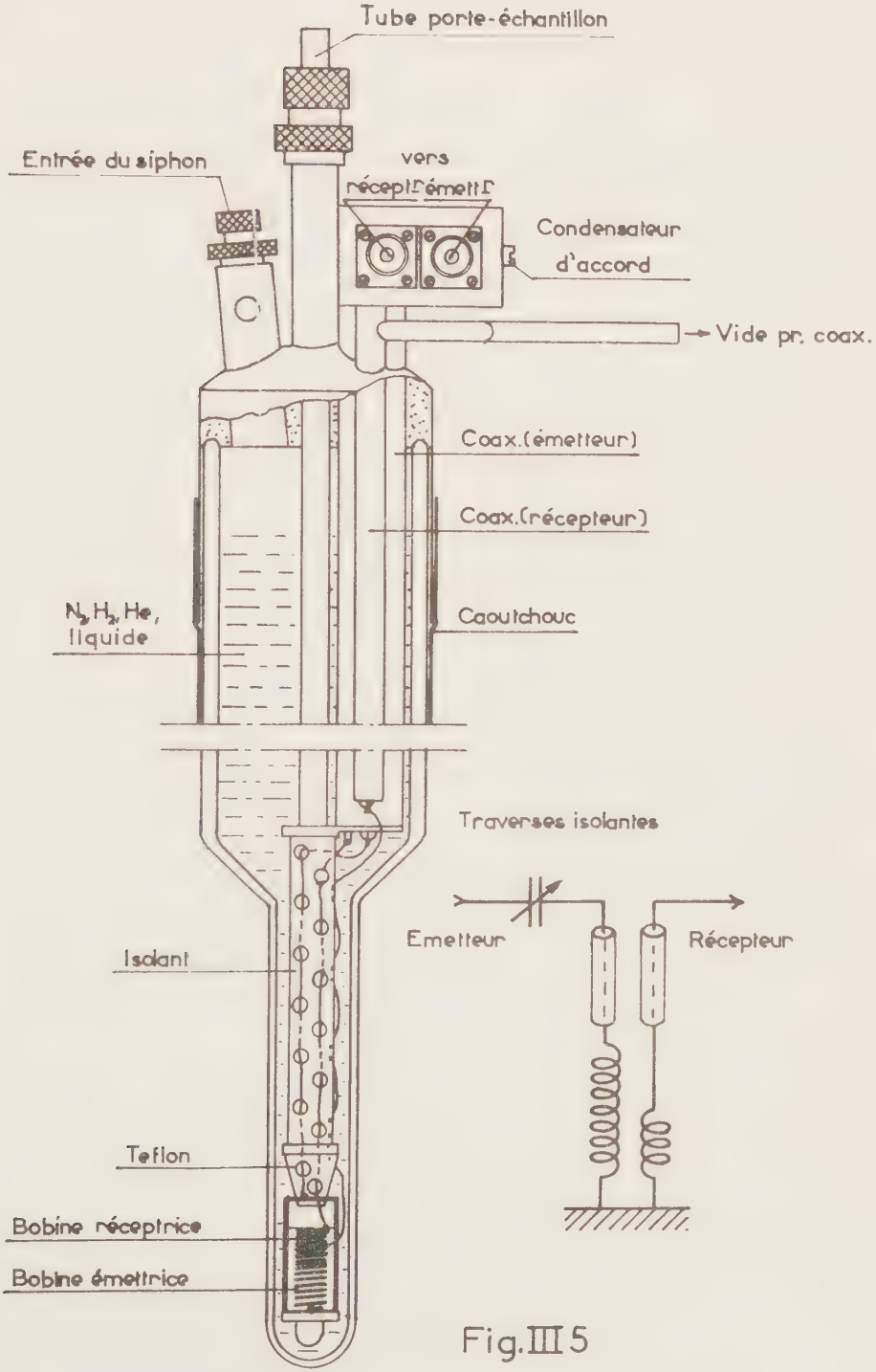

Tube porte-échantillon
Entrée du siphon
vers
récept/émett.
Condensateur
d'accord
Vide pr. coax.
Coax.(émetteur)
Coax.(récepteur)
Caoutchouc
N2, H2, He,
liquide
Traverses isolantes
Emetteur
Récepteur
Isolant
Teflon
Bobine réceptrice
Bobine émettrice

Fig. III 5

L'étanchéité est assurée par des joints torriques. Deux ouvertures latérales sont prévues sur la deuxième ouverture, elles permettent de récupérer les gaz par un ballon. Elles peuvent aussi être reliées à une pompe à vide.

Pour les mesures à l'hydrogène, le vase en polystyrène est rempli d'azote liquide. Les pertes sont très importantes et il est souvent nécessaire de rajouter de l'azote. 2,5 litres d'hydrogène se maintiennent environ quatre heures. Les causes des pertes importantes sont d'abord la queue du cryostat qui n'est pas entourée d'azote, ensuite la bobine de champ $H_1$ et les cables qui plongent directement dans l'hydrogène.

En plus des liquides réfrigérants classiques, azote liquide, hydrogène liquide, etc... nous avons utilisé pour obtenir des températures intermédiaires entre 77°K et 293°K le méthane 112°K, l'étane et le pentane 233°K. On les trouve dans le commerce sous forme gazeuse. Il faut donc les liquéfier. Nous avons utilisé pour cela un échangeur à azote liquide. Le procédé élimine les pertes et les dégagements toxiques. Le rendement est de 1 litre de liquide pour 25 litres d'azote au bout d'une heure.

Pour les températures intermédiaires, nous avons pompé au-dessus du liquide pour réduire sa pression de vapeur. La température obtenue est déterminée à partir de la pression de vapeur. Le dispositif utilisé comporte un groupe de pompage et un régulateur de pression. C'est un manomètre différentiel qui commande une vanne qui elle règle le débit. La pression de l'enceinte est régulée à 0,5% environ. Sa stabilité est contrôlée par un manomètre différentiel à huile et sa valeur est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure (fig. III. 6).

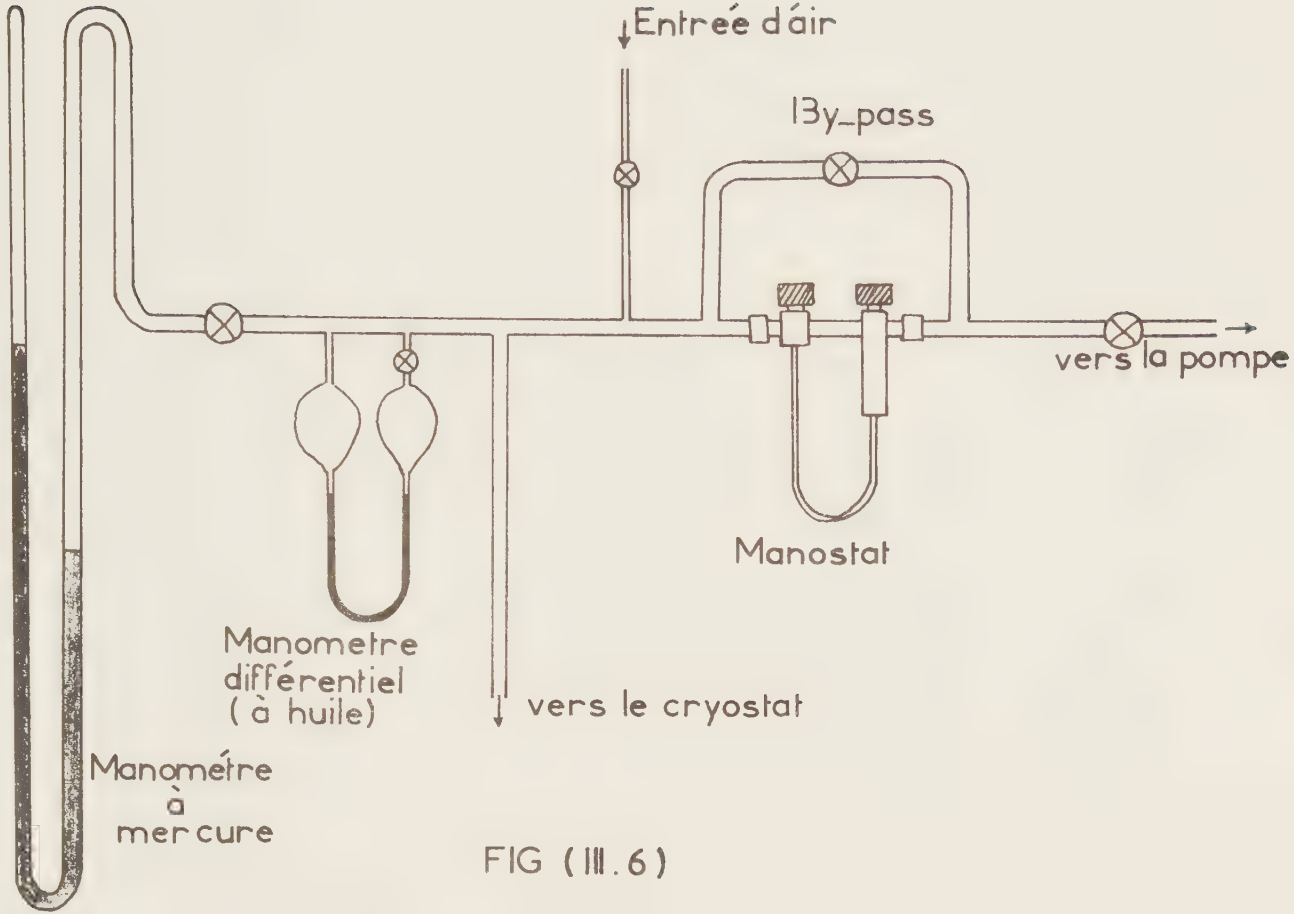

Entreé d'air
By-pass
vers la pompe
Manostat
Manometre
différentiel
( à huile)
vers le cryostat
Manométre
à
mercure

FIG (III.6)

# CHAPITRE IV

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

## A. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La solubilité du Béryllium dans les métaux de transition de la première série est faible. Des solutions solides sont formées dans le Chrome jusqu'à 9,2% at. de Béryllium, environ 11,7% at. dans le nickel et 10% at. dans le cuivre (HANSEN 1958). Mais le Béryllium forme avec eux des composés définis souvent difficiles à réaliser.

La fusion est faite dans un four à induction de puissance nominale 10 kW. Les creusets utilisés sont soit en alumine frittée, soit en oxyde de béryllium. Le béryllium que l'on trouve dans le commerce se présente sous forme de poudre ou de paillettes ; il chauffe mal au four à induction et de plus s'oxyde très facilement. La couche d'oxyde qui se forme autour des grains est difficile à rompre,l'oxyde ne fondant qu'à 2500°C. Pour éviter cette oxydation en surface des grains, le béryllium est placé dans une enceinte en quartz dans lequel il est possible de faire le vide et d'introduire de l'argon très pur. La poudre de béryllium est pressée en pastille grâce à une presse hydrolique ; la fusion de ces pastilles est rapide. Les culots obtenus sont peu contaminés par le creuset. Cependant, avant d'allier le béryllium aux métaux de transition, sa surface est préalablement nettoyée à la meule à diamant. Tous les alliages sont préparés à partir de constituants massifs.

## B. COMPOSITION ET TRAITEMENT DES ALLIAGES

### a. Composition

Nous n'avons pas étudié la composition des alliages après la fusion. Toutes les compositions que nous donnons sont des compositions nominales avant la fusion. Les pertes de poids pendant la fusion sont faibles et la composition est assurée par pesées avant et après la fusion. Nous estimons à 1% au maximum l'erreur qu'on peut avoir sur la composition.

| Substance | Be | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Désignation | Carl Roth | Fluka | Fluka | Carl Roth | Carl Roth | Carl Roth | Koch-Light |
| Pureté % | 99,5 à 99,8 | | 99,5 | 99,99 | 99 | 99,95 | 99,99 |
| Principales impuretés | BeO | | $C, H_2, N_2, O_2$ | | | Mn | |
| | | | $\leq$ C 0,05 | | | | |
| | | | $\leq$ $_2$ 0,01 | | | | |
| | | | $\leq N_2$ 0,05 | | | | |
| | | | $\leq O_2$ 0,05 | | | | |

Tableau I

| Composé | $TiBe_2$ | $VBe_2$ | $CrBe_2$ | $MnBe_2$ | $FeBe_2$ | $CuBe_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Structure | cC15 | hC14 | hC14 | hC14 | hC14 | cC15 |
| Type | $MgCu_2$ | $MgZn_2$ | $MgZn_2$ | $MgZn_2$ | $MgZn_2$ | $MgCu_2$ |
| Paramètre de réseau (A) | a=6,440 | a=4,394 | a=4,248 | a=4,231 | a=4,212 | a=5,940 |
| | | c=7,144 | c=6,933 | c=6,909 | c=6,852 | |
| (PEARSON 1967) | | c/a=1,629 | c/a=1,632 | c/a=1,632 | c/a=1,626 | |
| D en Å | 2,79 | 2,67 | 2,59 | 2,58 | 2,56 | |
| N | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

N est le nombre d'atomes de métal de transition premiers voisins d'un atome de métal de transition. D est la distance correspondante.

Tableau II

b. Homogénéisation

Au four à induction, le liquide en fusion est soumis à une agitation très intense. Cette agitation assure le brassage et l'homogénéisation de l'alliage si l'on attend suffisamment longtemps. Les échantillons obtenus sont ensuite recuits à environ 1000°C sous atmosphère d'argon très pur et ramenés lentement à la température ambiante.

c. Structure des alliages

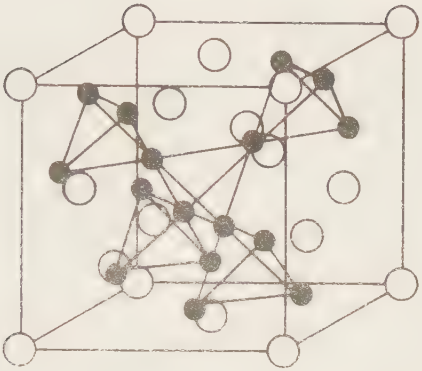
$TiBe_2$ a une structure cristallographique de type $MgCu_2$ C15, tandis que $VBe_2$, $CrBe_2$, $MnBe_2$ et $FeBe_2$ cristallisent dans le système hexagonal de type $MgZn_2$ C14. L'étude aux rayons X (diagramme de Debye-Scherrer) montre que les alliages pseudo-binaires $(M_{1-x}M'_x)Be_2$ en dehors du système $(Ti-Cu)Be_2$ sont de type C14 (Fig. IV. 1).

Les deux structures cubiques C15 et hexagonale C14 sont représentatives de phase de Laves et se rencontrent souvent dans un groupe assez large de composés intermétalliques de composition $xy_2$. La propriété commune de ces deux structures est le voisinage de chaque atome x ou y. Un atome x est entouré par 4x et 12y et un atome y est entouré par 6x et 6y. La différence réside dans l'empilement des couches hexagonales. Pour les composés magnétiques, il semble que la structure cubique $MgCu_2$ favorise l'apparition du ferromagnétisme plus que la structure hexagonale $MgZn_2$.

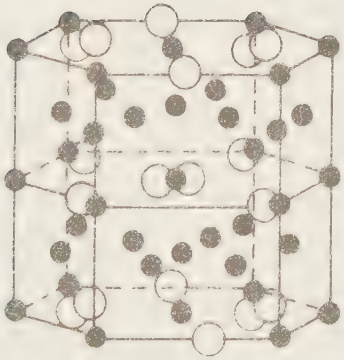
Il y a deux sortes de sites pour les atomes y ; un de ces sites est commun aux deux structures : c'est le site (b) situé au sommet du tétraèdre (fig. IV. 2) de béryllium, le voisinage est le même pour les deux structures. Les voisinages sont différents pour le site b' situé à la base du tétraèdre.

d. Préparation des échantillons de RMN

Tous les composés que nous avons préparés sont en général durs et cassants. Il est alors facile de les réduire en poudre par broyage automatique. L'obtention de grain de l'ordre de $10^{-4}$ cm est très facile. La poudre ainsi obtenue est mise dans des tubes en pyrex. Le volume de l'échantillon est d'environ 0,6 cc. Nous avons vérifié qu'il n'était pas nécessaire de disper-

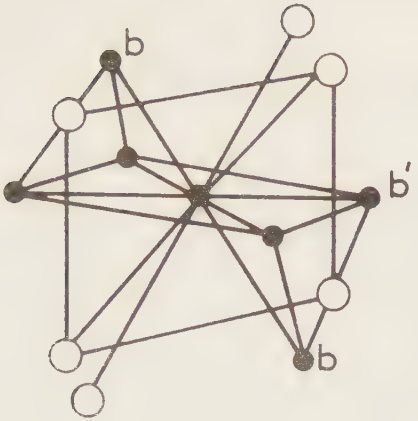



$MgCu_2$ , C-15



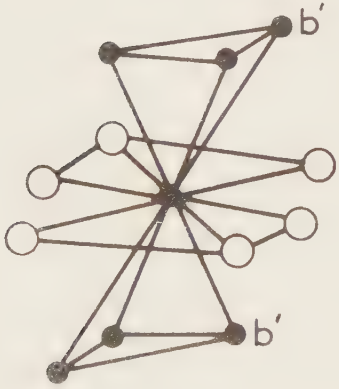

$MgZn_2$ , C-14

Fig. IV 1




Be sur le site b'

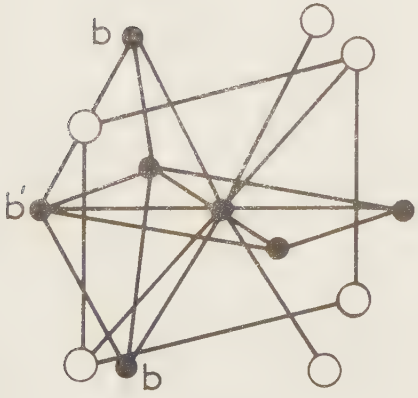
$MgCu_2$




site commun

à la structure

$MgCu_2$ et $MgZn_2$




Be sur le site b'

$MgZn_2$

Fig. IV 2

ser la poudre dans la paraffine.

e. Caractéristiques des noyaux étudiés

| Isotope | $^{9}Be$ | $^{51}V$ | $^{55}Mn$ | $^{63}Cu$ | $^{65}Cu$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Champ de résonance à 15 MHz | 25.071 Oe | 13.401 Oe | 14.213 Oe | 13.291 | 12.406 |
| Abondance isotopique | 100% | 100% | 100% | 68,94 | 31.06 |
| Spin | 3/2 | 7/2 | 5/2 | 3/2 | 3/2 |
| - | -1,1774 | 5,1392 | 3,4610 | 2,2206 | 2,3787 |
| Moment quadrupolaire | $4,910^{-2}$ | 0,3 | 0,5 | -0,15 | -0,14 |

Tous ces noyaux sont faciles à observer en résonance magnétique nucléaire lorsque leur nombre est assez élevé. Ils sont naturellement abondants et possèdent un grand moment magnétique.

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction

Dans cette partie de notre étude, nous donnons les résultats de mesure des temps de relaxation spin-réseau, transverse, et du déplacement de Knight des noyaux $^{9}Be$ - $^{51}V$ - $^{55}Mn$ - $^{63}Cu$ - $^{65}Cu$ des systèmes (M-M')$Be_2$.

L'erreur sur les temps de relaxation est comprise entre 5% et 12% et celle sur les déplacements de Knight est de l'ordre de 10%.

Le béryllium ($^{9}Be$) est l'élément de base de notre étude. Il est facile à observer en résonance magnétique nucléaire. Ses composés intermétalliques contenant des métaux de transition sont

susceptibles d'être supraconducteurs ou ferromagnétiques. Ses propriétés ont fait l'objet d'un grand nombre d'études tant expérimentales que théoriques.

La structure de bande du béryllium a été calculée par HERRING et HILL (1940) par la méthode des ondes planes orthogonalisées. T.L. LOOKS et P.H. CUTLER (1963) puis J.H. TERRELL (1966) ont repris les calculs de Herring sans pouvoir expliquer de façon satisfaisante l'origine du déplacement de Knight négatif que l'on observe.

La constante de couplage quadrupolaire ($e^2qQ/h$) déterminée par T.E. BARNAAL et col. (1967) dans un champ de 25 kOe est de 61,8 ± 1,8 KHz. Les mêmes auteurs ont mesuré pour le même échantillon un déplacement de Knight de -0,0025% à 300°K et de -0,0035% à 77°K et un produit $T_1T$ égal à 1,66 $10^4$ (sec°K) à 10% près.

Par la méthode impulsionnelle ALLOUL et col. (1968) mesure une constante de couplage quadrupolaire de 57 ± 1 KHz et un produit $T_1T$ de (1,85 ± 0,10) $10^4$ sec °K) pour un échantillon recuit.

Ces mesures indiquent que pour le béryllium métallique pur, les résultats obtenus dépendent de la pureté de l'échantillon et de son état (recuit, conditions de préparation).

Quant au déplacement de Knight négatif, P. JENA et col. (1968) l'attribuent à un terme anisotrope, tandis que J. GERSTNER et al. (1969) ont montré par un calcul par la méthode du pseudo-potentiel non local qu'il était possible d'obtenir son ordre de grandeur et son signe. Nous récapitulons les résultats obtenus sur le tableau (III).

Tableau III

| $T_1T$ en sec °K | k en % | $e^2qQ/h$ en KHz | $\Delta H$ | |
|---|---|---|---|---|
| $(1,66\pm0,16)10^4$ | -0,0025(300°K)<br>-0,0035( 77°K) | (61,8±1,8) | 4,5 Oe | D.F.Barnaal |
| $(1,85\pm0,10)10^4$ | | (57±1) | 2,8±0,1 KHz entre extréma de la dérivée | Alloul |
| $(1,59\pm0,2)10^4$ Be pureté 98,5 | | | | Nos mesures |

a. Temps de relaxation spin-réseau

1) Système (Ti-Cu)$Be_2$

- Structure

Dans le système $(Ti_{1-x}Cu_x)Be_2$, l'étude par diffraction des rayons X a montré qu'il n'y a pas une suite ininterrompue de solutions solides.

Les raies observées pour $TiBe_2$ correspondent à un composé monophasé de structure C15 avec un paramètre de réseau $a_o$=6,44Å.

Les raies observées pour $CuBe_2$ montrent que ce composé est manifestement biphasé avec une phase prédominante de structure C15 et de paramètre $a_o$=6,01 Å et une phase de structure cubique centrée de paramètre $a_1$=2,70 Å. Une étude de surface d'un échantillon non trempé de $CuBe_2$ au microscope métallographique a permis de confirmer l'existence des deux phases décelées aux rayons X. Un recuit à 800°C suivi d'une trempe permet d'obtenir $CuBe_2$ monophasé de structure C15.

Pour x=0,07 et 0,14, on observe les raies caractéristiques de la phase de structure C15 avec un paramètre de valeur 6,45 Å et 6,47 Å respectivement. Lorsque la teneur en cuivre augmente ($x \geq 0,25$), on observe en plus des raies caractéristiques de la structure C15 un certain nombre de raies de faible intensité relative, qui n'ont pu être indexées avec certitude.

- Propriétés magnétiques

Les alliages $(Ti_{1-x}Cu_x)Be_2$ riches en titane ($o \leq x \leq 0,25$) ont un comportement thermomagnétique pouvant être représenté par la relation

$$\chi_M = \chi_M^o + \frac{C}{T+\theta}$$

où $\chi_M^o$ est un terme de paramagnétisme courant et où le titane possède un moment paramagnétique approchant celui d'un spin 1/2 dans le composé $TiBe_2$ : ($\mu$ = 1,88 magnéton de Bohr, $\theta$ = -49°K) SAJI et col. 1965, JESSER.

Les alliages $(Ti_{1-x}Cu_x)Be_2$ riches en cuivre ($0,5 \leq x < 1$) se caractérisent par un paramagnétisme pratiquement indépendant de la température entre 100°K et 750°K avec des valeurs de susceptibilité décroissantes.

- Temps de relaxation, noyau béryllium (9)

Nous avons mesuré à 293°K, 77°K et 20°K le temps de relaxation spin-réseau du noyau béryllium (9). Au-dessous de 25% atomique de cuivre, le produit $(T_1T)$ est fonction de la température. Il décroit quand la température décroit. Cette décroissance de $(T_1T)$ correspond à l'augmentation de la susceptibilité en fonction de la température que l'on observe dans ce domaine de concentration. Au-dessous de 25% at. de cuivre l'écart entre les valeurs de $(T_1T)$ est compris dans l'erreur de mesure et on peut dire qu'il reste pratiquement indépendant de la température. Les résultats sont portés sur le tableau (4). La figure (IV. 3) représente $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la température pour $TiBe_2$, et la figure (IV. 4) la variation de la quantité $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la concentration en cuivre. Elle montre que la décroissance de $(T_1T)^{-1/2}$ qui correspond à une décroissance de la densité d'état

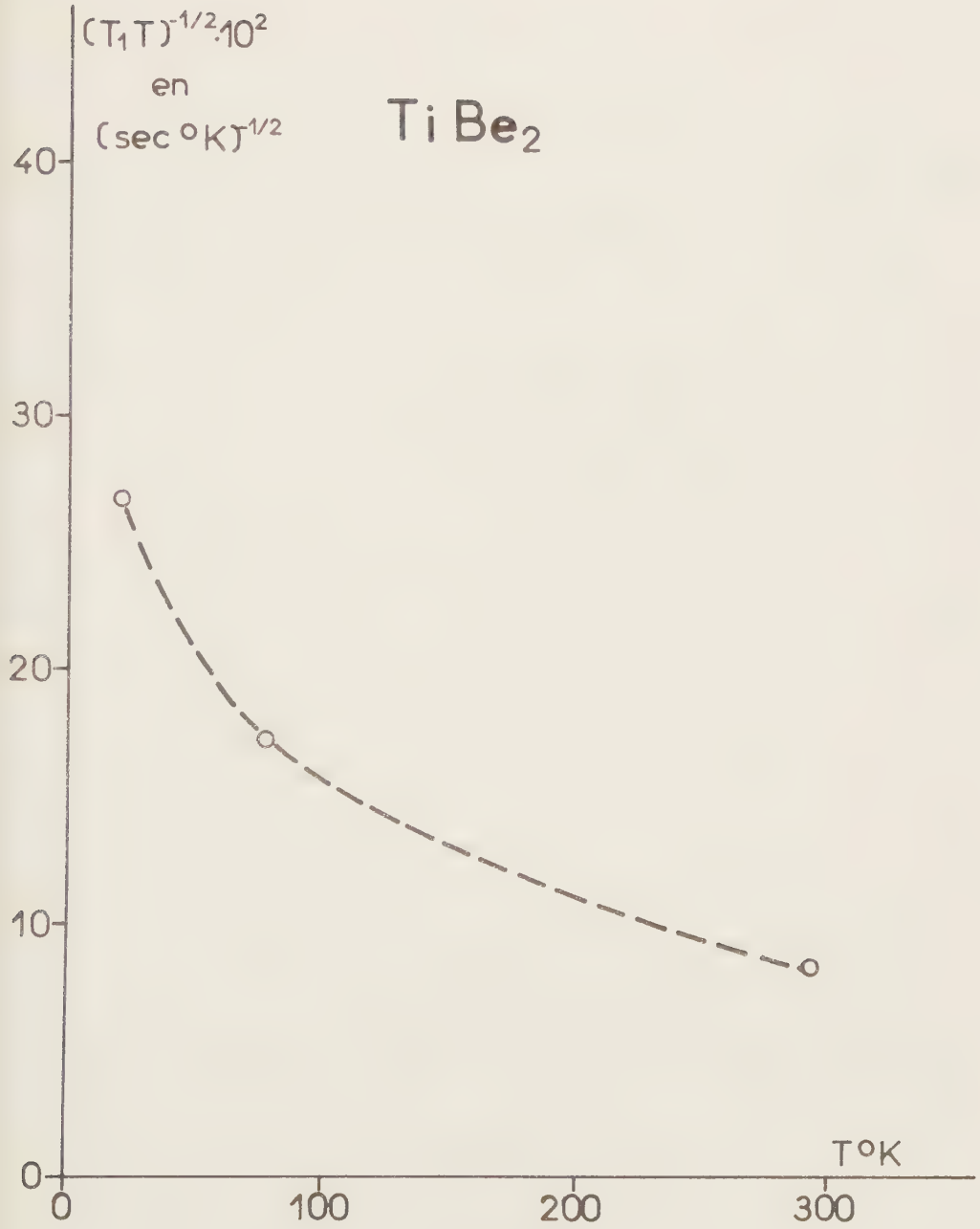



Fig. IV 3

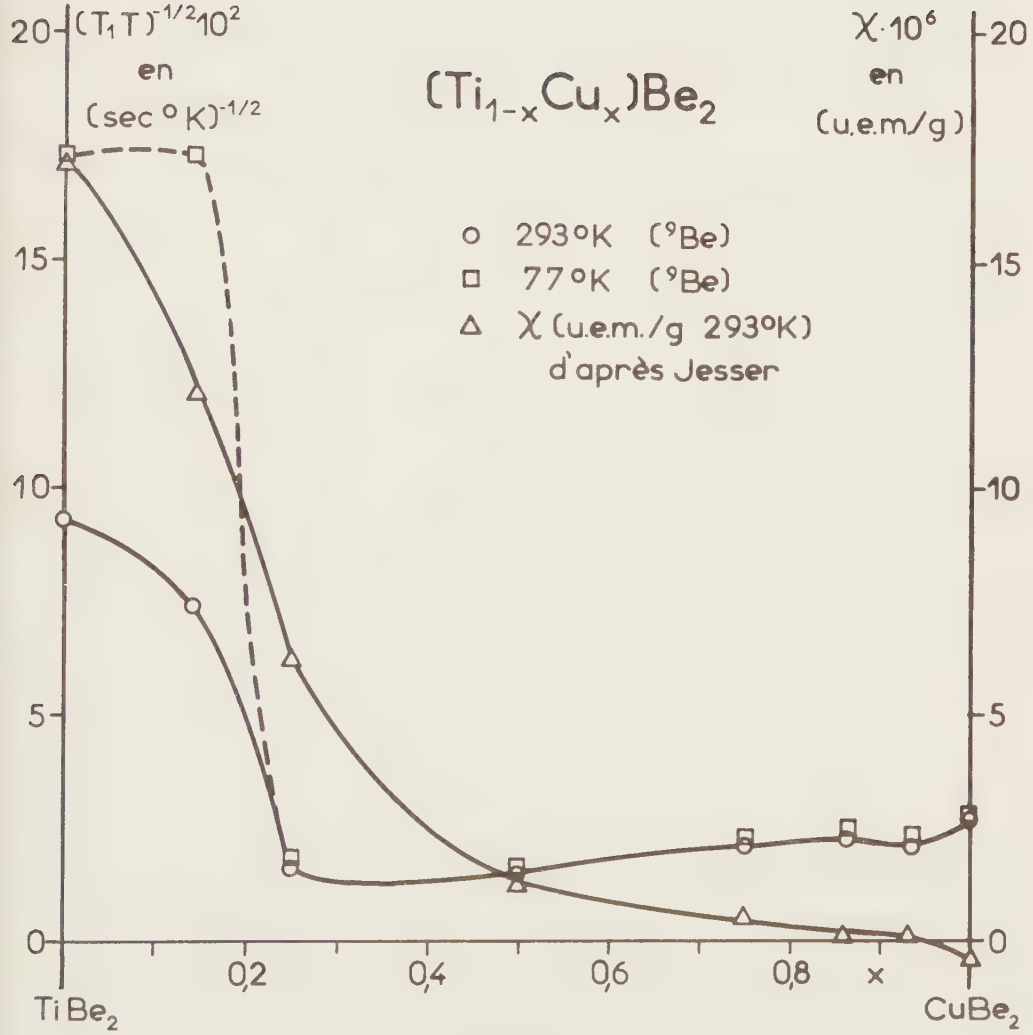

$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\,°K)^{-1/2}$
$(Ti_{1-x}Cu_x)Be_2$
$\chi \cdot 10^6$
en
(u.e.m./g)
o 293°K ($^9$Be)
□ 77°K ($^9$Be)
△ χ (u.e.m./g 293°K)
d'après Jesser
20
15
10
5
0
0,2
0,4
0,6
0,8
x
$TiBe_2$
$CuBe_2$

Fig. IV 4

au niveau de Fermi est très rapide entre $TiBe_2$ et $(Ti_{0,75}Cu_{0,25})Be_2$. A partir de ce dernier, on observe presque un palier. Nous avons représenté sur la même figure la variation de la susceptibilité ($\chi$) en uem/g en fonction de la concentration en cuivre. La décroissance de la courbe de susceptibilité est plus lente,mais l'allure générale est la même.

| $(Ti_{1-x}Cu_x)Be_2$ x | $T_1T$ (sec °K) 293°K | $T_1T$ (sec °K) 77°K | $T_1T$ (sec °K) 20°K |
|---|---|---|---|
| 0 | 117 | 33,4 | 15 |
| 0,14 | 185 | 32,8 | 32 |
| 0,25 | 3810 | 3280 | |
| 0,50 | 4660 | 4270 | |
| 0,75 | 2110 | 2020 | |
| 0,86 | 1870 | 1850 | |
| 0,93 | 2150 | 2200 | |
| $CuBe_2$(I) | 1260 | 1460 | |
| $CuBe_2$(II) | 1230 | 1230 | |

Tableau IV

- Noyaux Cuivre (63) et Cuivre (65)

A 15 MHz, les champs de résonance des isotopes cuivre (63) et cuivre (65) sont respectivement de 13.291 Oe et 12.406 Oe. Ils sont suffisamment séparés l'un de l'autre pour permettre d'observer leur signal sans ambiguité.

Il n'en est pas de même pour le titane. Il existe deux isotopes, le titane (47) et le titane (49) d'abondance faible ($^{47}Ti$ + $^{49}Ti$ = 13,2%) Leur champ de résonance à 15 MHz est en dehors des possibilités de notre électro-aimant.

Sur le tableau V, nous avons porté les mesures de temps de relaxation à 77°K des noyaux cuivre 63 et cuivre (65). Les

deux isotopes ont des temps de relaxation différents, celui du cuivre (65) étant toujours inférieur à celui du cuivre (63). Le même tableau montre que le rapport $T_1(^{63}Cu)/T_1(^{65}Cu)$ varie peu d'un échantillon à l'autre et que le produit $T_1T$ décroît quand la concentration en titane croît. Les mesures effectuées par B. LEMIUS (1969) sur les mêmes échantillons ont montré que le produit $T_1T$ est sensiblement constant. L'écart entre les valeurs de $T_1T$ à 77°K et à 113°K est de 12% pour $CuBe_2$(II), 13% pour $(Ti_{0,07}Cu_{0,73})Be_2$, 6% pour $(Ti_{0,14}Cu_{0,86})Be_2$. Pour CuBe(I) cet écart atteint 20%. La différence entre $CuBe_2$(I) et $CuBe_2$(II) est due essentiellement aux conditions de préparation (recuit ou non recuit).

Le rapport signal sur bruit se détériore très vite surtout pour le cuivre 65. C'est pourquoi les mesures n'ont été possibles que pour de grandes concentrations en cuivre.

| $(T_{1-x}Cu_x)Be_2$ | $T_1$ $^{63}Cu$ en ms | $T_1$ $^{65}Cu$ en ms | $T_1T$ $^{63}Cu$ sec °K | $T_1T^{65}Cu$ sec °K | $T_1(^{63}Cu)/T_1(^{65}Cu)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuBe_2$I | 61 | 48 | 4,70 | 3,70 | 1,27 |
| $CuBe_2$II | 51 | 40 | 3,92 | 3,02 | 1,27 |
| 0,93 | 43 | 33 | 3,31 | 2,54 | 1,30 |
| 0,86 | 22 | 12 | 1,70 | 0,92 | 1,84 |
| 0,75 | 15 | - | 1,15 | - | |

Tableau V

2) Système $(V-Cr)Be_2$

$VBe_2$ est particulièrement difficile à réaliser. Le frittage semble être la seule méthode susceptible de donner le meilleur résultat, car la réaction entre le béryllium et le vanadium se fait mal au four à haute fréquence. Comme le fichier de $VBe_2$ n'existe pas, nous avons simplement comparé les positions

relatives des raies des diagrammes Debye-Scherrer avec celles de $CrBe_2$ (identification par isomorphisme). Sur 12 échantillons préparés, deux seulement $(V_{0,9}Cr_{0,1})Be_2$ et $(V_{0,07}Cr_{0,93})Be_2$ ne présentent pas de raies parasites. $V_{0,8}Cr_{0,2}Be_2$ et $V_{0,5}Cr_{0,5}Be_2$ ont une raie parasite très peu intense et les autres plus d'une raie parasite.

L'échantillon de $VBe_2$ a une susceptibilité magnétique de 4,75 $10^{-6}$ uem/g à 293°K.

- Noyau béryllium

Dans aucun des cinq échantillons étudiés, l'écart entre les produits $(T_1T)$ à différentes températures n'excède l'erreur de mesure : 5% à 12%. $(T_1T)$ croît quand la concentration en chrome croît, mais il reste très inférieur à la valeur obtenue pour le béryllium métallique. Les résultats sont portés sur le tableau VI.

- Noyau vanadium

Pour une même concentration en chrome, le produit $T_1T$ du vanadium est très inférieur à celui du béryllium et supérieur à celui du vanadium dans les alliages binaires (V-Cr) BUTTERWORTH. L'augmentation de $T_1T$ étant due à une diminution de la densité d'état au niveau de Fermi, le fait que $T_1T$ soit plus grand dans le système $(V\text{-}Cr)Be_2$ que dans les alliages (V-Cr) permet de penser qu'il y a un transfert d'électron du béryllium vers la bande "d".

Nous avons représenté sur les figures (IV. 5) et (IV.5') $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la concentration en chrome. La décroissance de $(T_1T)^{-1/2}$ traduit la décroissance de la densité d'état au niveau de Fermi.

| $(Cr_{1-x}V_x)Be_2$ | $T_1T$ ($^9Be$) | $T_1T$ ($^{51}V$) |
|---|---|---|
| x | sec °K | sec °K |
| 1 | 2461 | 1,098 |
| 0,9 | 3164 | 1,289 |
| 0,8 | 3516 | 1,347 |
| 0,5 | 4395 | 2,13 |
| 0,07 | 4400 | 8,65 |
| 0 | 4834 | |

Tableau VI

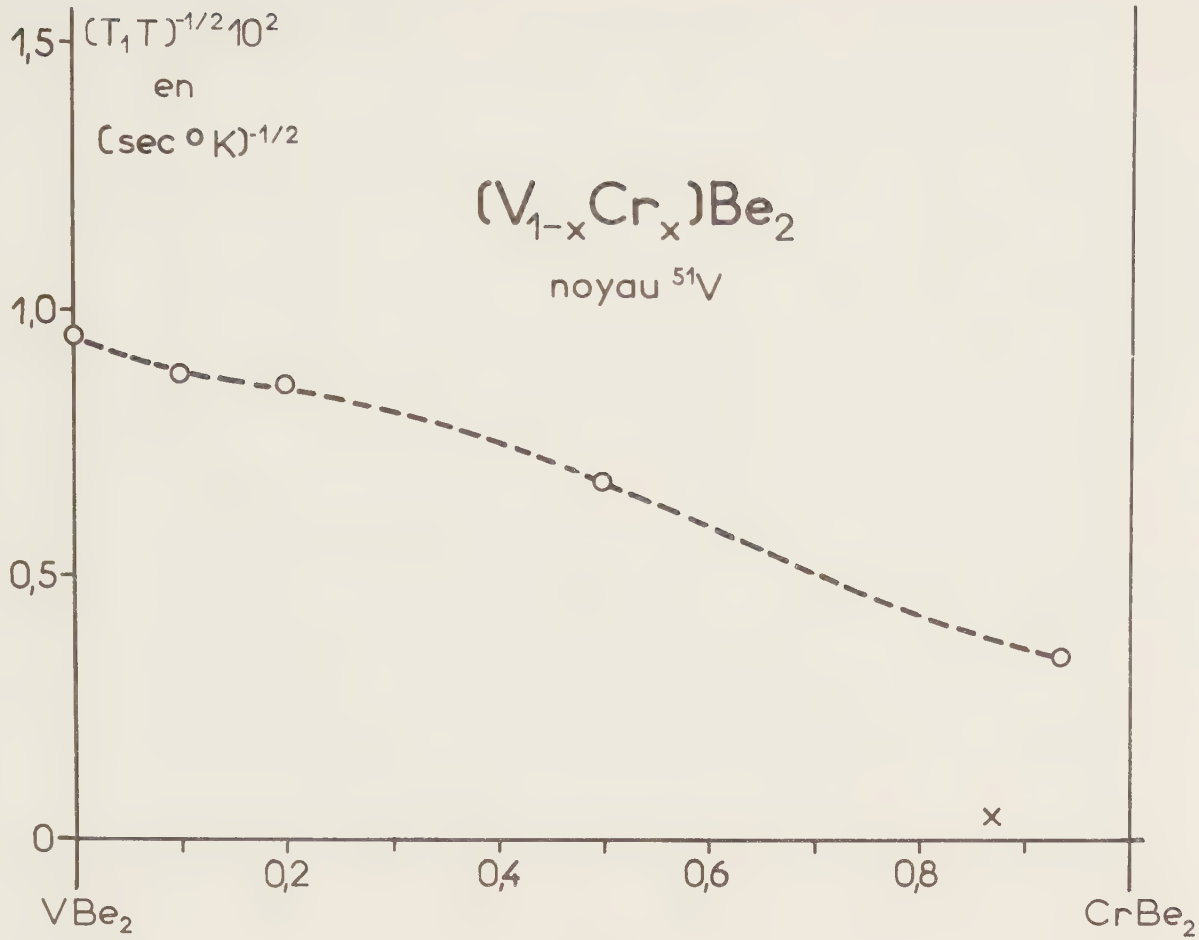

1,5
1,0
0,5
0
$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\ ^oK)^{-1/2}$
$(V_{1-x}Cr_x)Be_2$
noyau $^{51}V$
x
0,2
0,4
0,6
0,8
$VBe_2$
$CrBe_2$

Fig.IV5

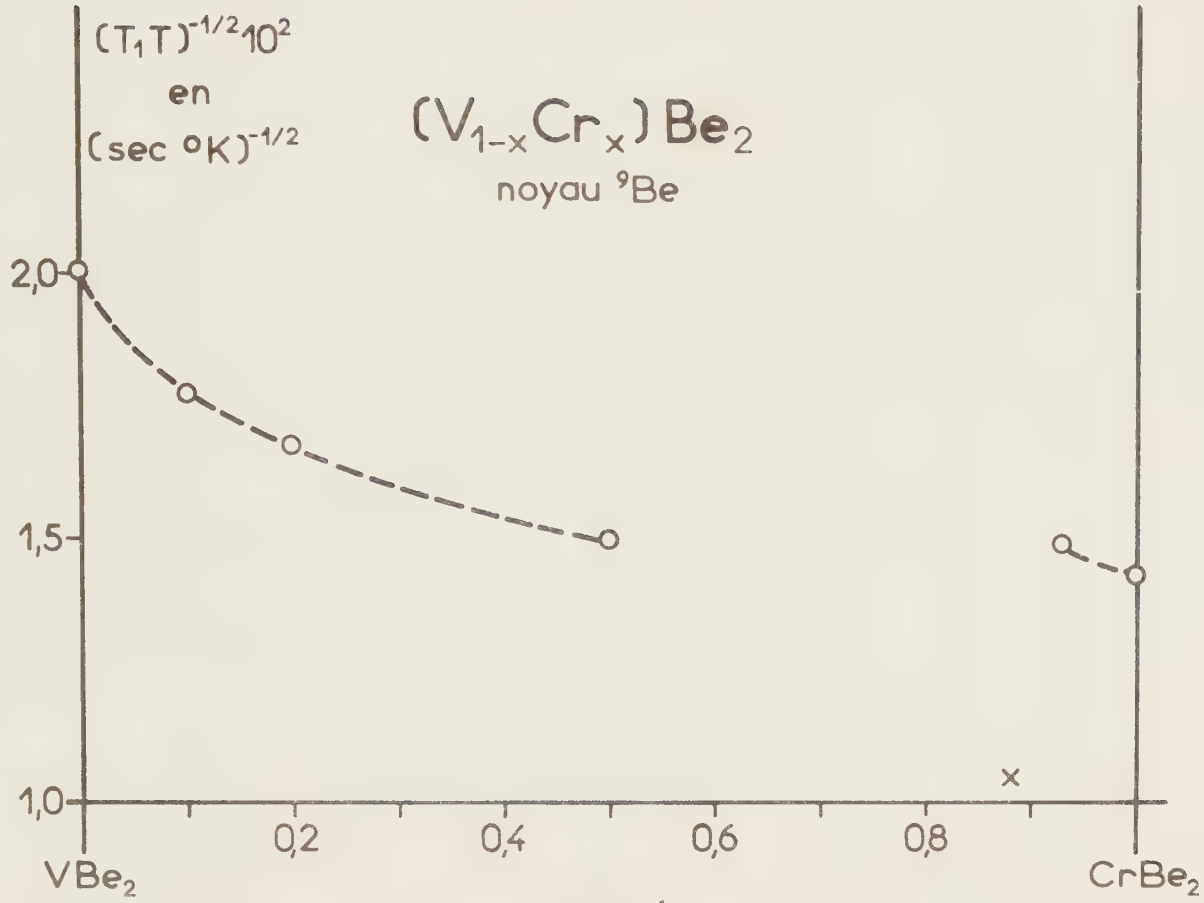

$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\ ^oK)^{-1/2}$
$(V_{1-x}Cr_x)Be_2$
noyau $^9Be$
2,0
1,5
1,0
0,2
0,4
0,6
0,8
x
$VBe_2$
$CrBe_2$

Fig.IV 5'

3) Système $(V-Mn)Be_2$

Ce système est aussi difficile à réaliser que le système $(V-Cr)Be_2$, surtout du côté riche en vanadium. La concentration en vanadium des alliages étudiés est de x=0,09 ; 0,19 ; 0,31 et 0,38.

- Noyau béryllium

Le produit $T_1T$ croît avec la concentration en vanadium et reste indépendant de la température.

- Noyau vanadium

On observe une variation notable du produit $T_1T$ des alliages $(V_{0,19}Mn_{0,81})Be_2$ et $(V_{0,31}Mn_{0,69})Be_2$.

- Noyau manganèse

Les mesures de temps de relaxation de ce noyau ont été effectuées à 77°K seulement. Le faible rapport signal sur bruit des signaux de résonance ne permet pas de mesurer à température élevée.

L'ensemble des résultats sur les temps de relaxation se trouve sur le tableau VII.

| $(N_{1-x}N_x)Be_2$ | $T_1T$ $^9Be$ | $T_1T$ $^{51}V$ | $T_1T$ $^{55}Mn$ |
|---|---|---|---|
| x | sec °K | sec °K | m sec °K |
| 0,09 | 322 | 5,27 293°K<br>5,159 77°K | 42,35 |
| 0,19 | 644 | 6,153 293°K<br>4,235 77°K | 33,57 |
| 0,31 | 1260 | 7,325 293°K<br>4,928 77°K | 63,14 |
| 0,38 | 1494 | 5,567 293°K<br>5,698 77°K | 105,72 |

Tableau VII

4) Système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$

La susceptibilité magnétique de $CrBe_2$ et $MnBe_2$ étudiés concorde avec celle déduite des mesures d'aimantation entre 1,9°K et 4,2°K par HERR, mais diffère des mesures de SAJI et col. (1965). Elle est à 293°K de 3,7 $10^{-6}$ uem/g pour $CrBe_2$ et 8,5 $10^{-6}$ uem/g pour $MnBe_2$ (JESSER) contre respectivement $5.10^{-6}$ uem/g et $30.10^{-6}$ uem/g (SAJI).

La susceptibilité des alliages $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ avec $x = 0,13$ ; 0,25 ; 0,54 ; 0,71 et 0,87 est indépendante du champ et pratiquement indépendant de la température au-dessus de 100°K. Au-dessous de cette température, on observe une remontée de la susceptibilité qui ne peut être représentée par une loi de Curie-Weiss et qui est sans doute reliée à l'existence d'amas si l'on exclut la présence d'impureté (fer).

- Noyau Béryllium

Nous avons mesuré entre 293°K et 77°K les temps de relaxation spin-réseau ($T_1$) des échantillons recuits et non recuits (Tableaux VIII et IX). Dans les deux cas, le produit ($T_1T$) reste constant, mais il change suivant l'état de l'échantillon. Il est plus grand pour les échantillons ayant subi un recuit de 48 heures à 1000°C sous atmosphère d'argon très pur. Cette différence entre les temps de relaxation indique que les imperfections du réseau introduisent une perturbation dans la structure électronique, en modifiant le caractère des fonctions d'onde à la surface de Fermi.

Le temps de relaxation apparaît donc comme un paramètre commode qui peut permettre, dans certains cas, d'étudier l'influence des défauts sur la structure électronique.

Sur les figures (IV. 6) et (IV. 7), nous avons représenté $1/T_1$ en fonction de la température. $1/T_1$ varie linéairement en fonction de T ; la relaxation spin réseau se fait essentiellement par interaction entre le moment magnétique nucléaire et les électrons de conduction.

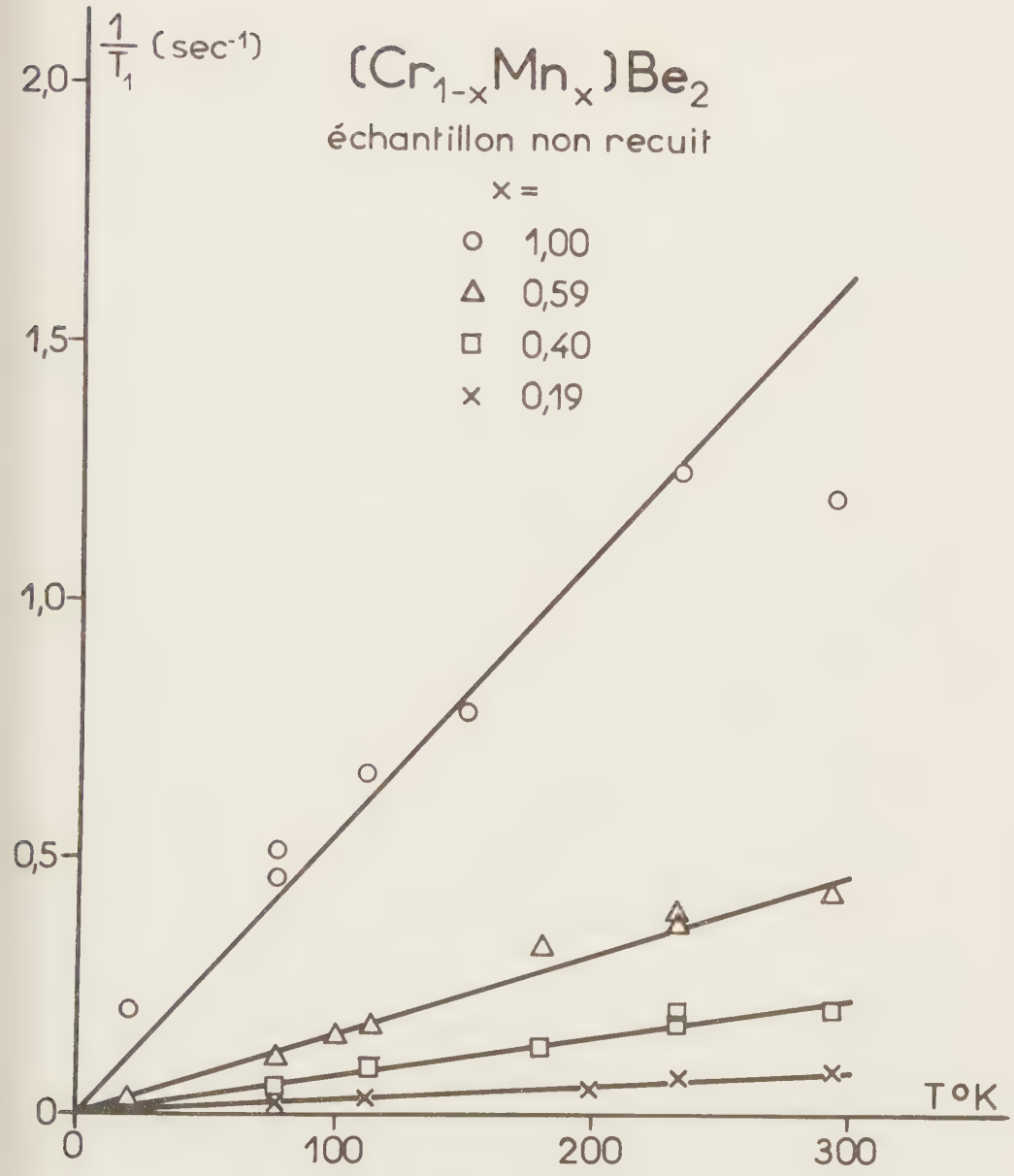

1/T1 (sec-1)
(Cr1-xMnx)Be2
échantillon non recuit
x =
1,00
0,59
0,40
0,19
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0
100
200
300
T°K

Fig. IV 6

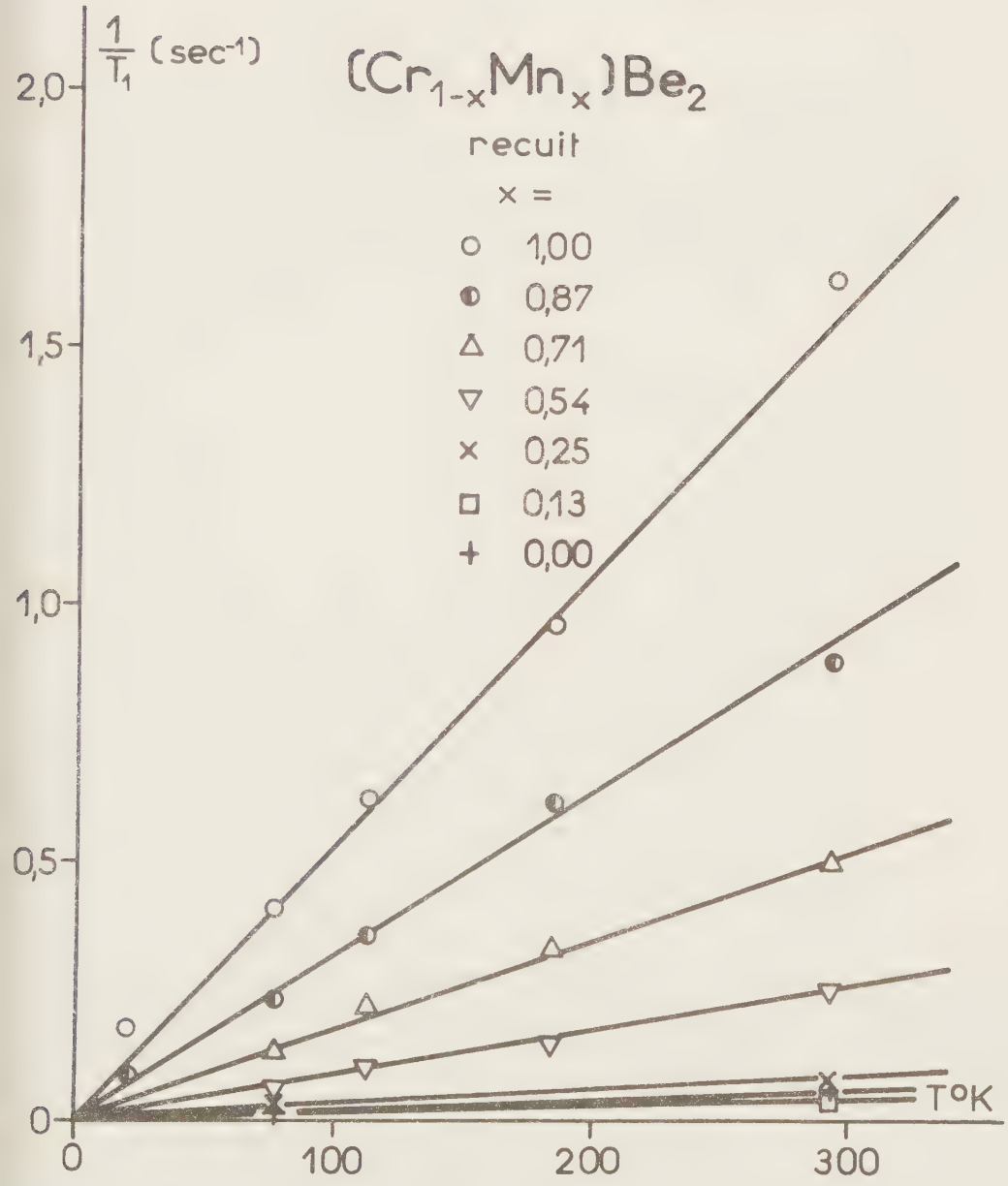

$\frac{1}{T_1}$ (sec$^{-1}$)
$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
recuit
x =
1,00
0,87
0,71
0,54
0,25
0,13
0,00
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0
100
200
300
T°K

Fig. IV.7

Le produit $T_1T$ passe par un maximum autour de $(Cr_{0,87}Mn_{0,13})Be_2$, tableau IX. $(T_1T)^{-1/2}$ et la susceptibilité molaire sont portés sur la figure (IV. 8) en fonction de la concentration en manganèse. Ces deux quantités sont proportionnelles à la densité d'état au niveau de Fermi et la similitude des deux courbes est remarquable. Les mesures de chaleur spécifique électronique effectuées par KUENTZLER (1971) montrent la même variation.

| $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ non recuit x | $T_1T$ $^9Be$ sec °K |
|---|---|
| 0 | 3734 |
| 0,07 | 5770 |
| 0,19 | 3668 |
| 0,15 | 2230 |
| 0,40 | 1330 |
| 0,50 | 995 |
| 0,59 | 634 |
| 1 | 182 |

Tableau VIII

- Noyau manganèse

Le comportement général du produit $T_1T$ en fonction de la composition est le même pour les deux noyaux (Béryllium et manganèse). Sur le tableau IX nous avons porté les valeurs de $T_1T$ à 77°K et à 20°K. A 20°K les valeurs sont un peu plus faibles; cette diminution de $T_1T$ peut être comparée à la remontée de la susceptibilité que l'on constate à cette température. La figure (IV. 9) montre la variation de $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la concentration en manganèse. Sans entrer dans la discussion théorique,

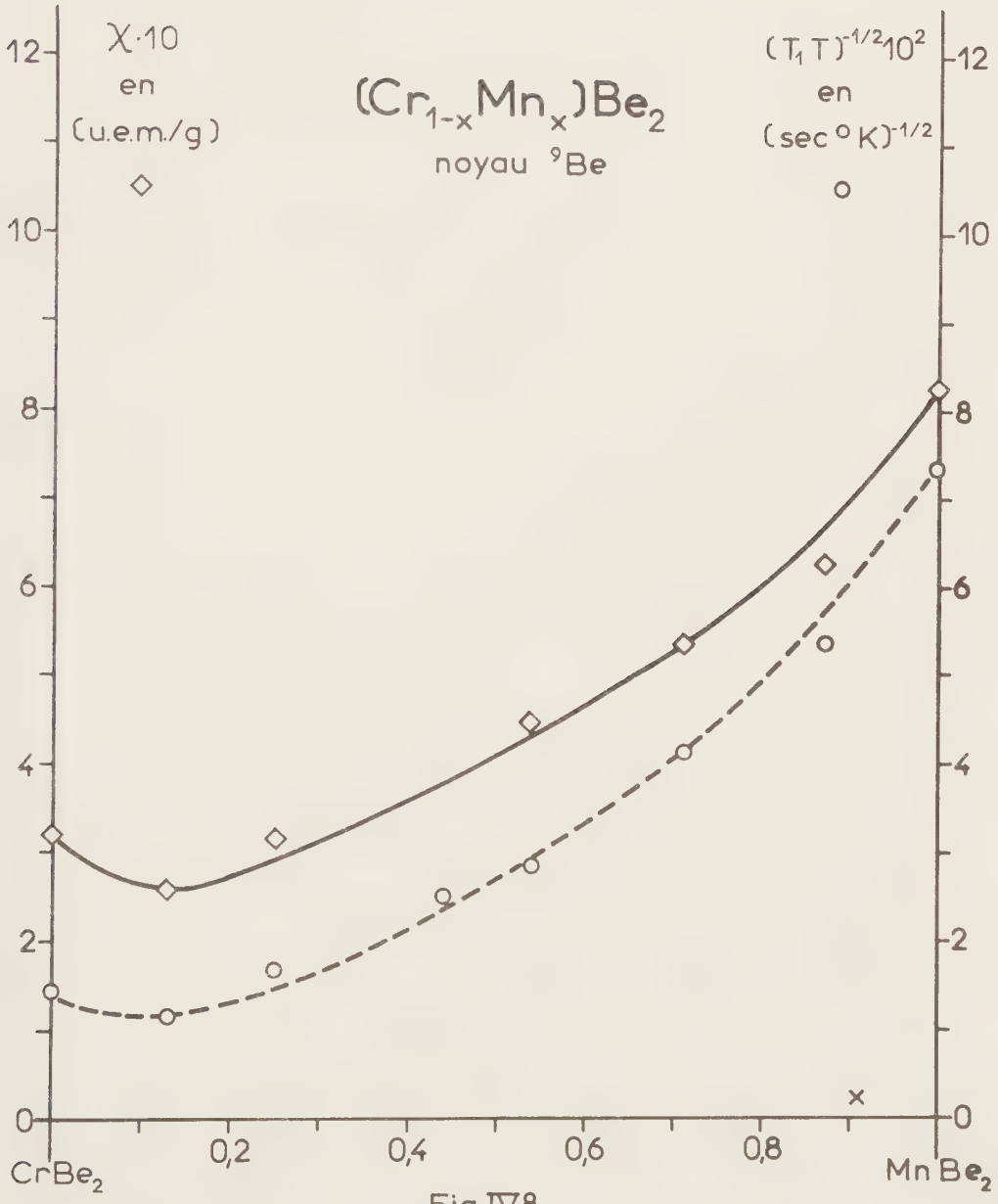

$\chi \cdot 10$
en
(u.e.m./g)
$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
noyau $^9Be$
$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\,^oK)^{-1/2}$
12
10
8
6
4
2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
$CrBe_2$
$MnBe_2$

Fig. IV 8

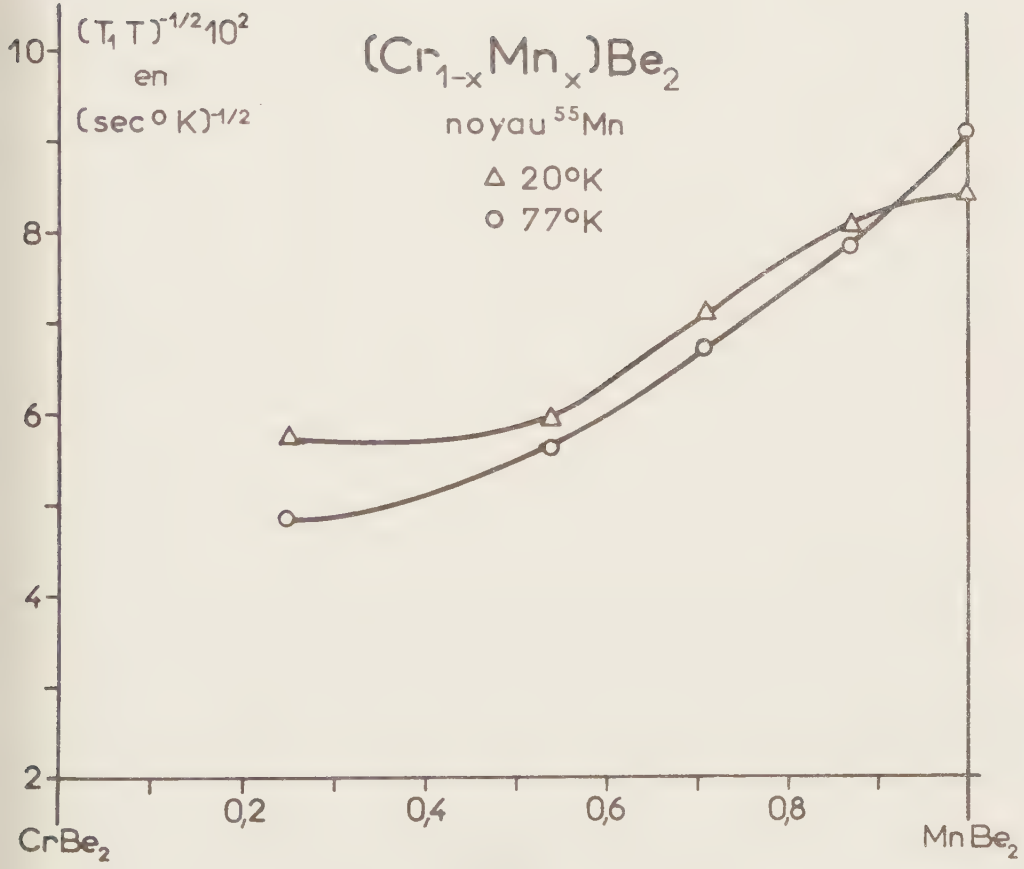

$(T_1 T)^{-1/2} 10^2$
en
$(sec\,^oK)^{-1/2}$
$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
noyau $^{55}Mn$
△ 20°K
○ 77°K
10
8
6
4
2
0,2
0,4
0,6
0,8
$CrBe_2$
$MnBe_2$

Fig.IV9

on peut interpréter la croissance de $(T_1T)^{-1/2}$ comme le résultat d'une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi.

| $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ x | $T_1T$ $^9Be$ sec °K | $T_1T$ $^{55}Mn$ 77°K m sec °K | $T_1T$ $^{55}Mn$ 20°K m sec °K |
|---|---|---|---|
| 0 | 4834 | | |
| 0,13 | 7198 | | |
| 0,25 | 3477 | 42,2 | 30 |
| 0,44 | 1609 | 27 | 18 |
| 0,54 | 1244 | 31,7 | 28 |
| 0,71 | 585 | 22 | 19,6 |
| 0,87 | 348 | 16,2 | 15,6 |
| 1 | 185 | 12 | 14 |

Tableau IX

5) Système $(Cr-Fe)Be_2$

Les mesures thermomagnétiques faites par SCHWALLER montrent que tous les alliages de ce système ne sont pas ferromagnétiques. Les échantillons $(Cr_{0,952}Fe_{0,048})Be_2$ et $(Cr_{0,90}Fe_{0,10})Be_2$ sont paramagnétiques entre 4,2°K et 300°K, alors que $(Cr_{0,70}Fe_{0,30})Be_2$ et $(Cr_{0,60}Fe_{0,40})Be_2$ sont déjà ferromagnétiques à température ambiante. La température de Curie de $(Cr_{0,81}Fe_{0,19})Be_2$ se situe aux environs de 40°K ; au-dessus de cette température, l'échantillon a un comportement de Curie-Weiss.

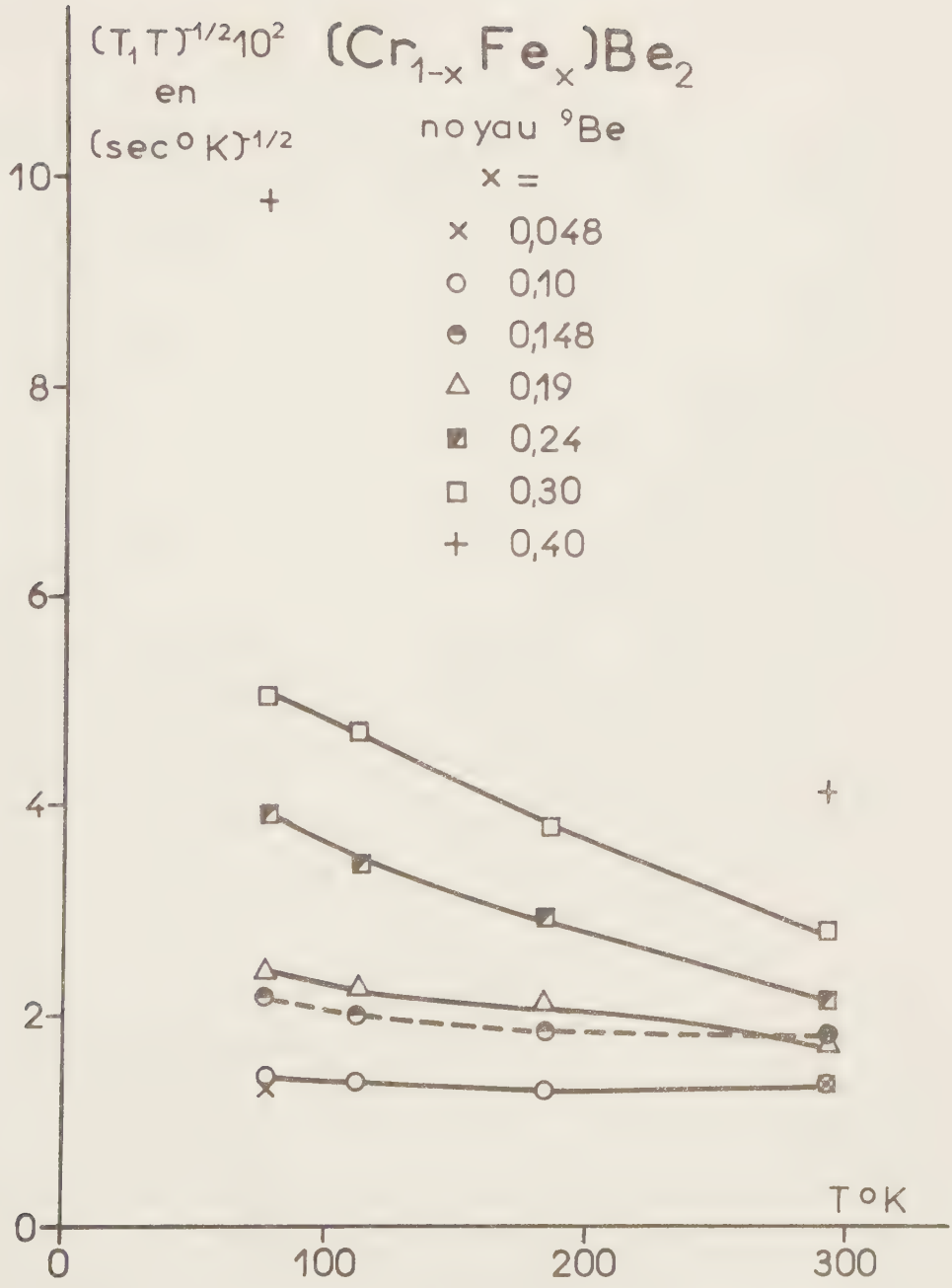
Temps de relaxation spin-réseau du Béryllium

a) Alliages paramagnétiques

On s'attend à ce que le produit $T_1T$ dépende de la température si la susceptibilité en dépend.

b) Alliages faiblement ferromagnétiques

Dans tous les échantillons étudiés, on observe le signal


$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\,^oK)^{-1/2}$
$(Cr_{1-x}Fe_x)Be_2$
noyau $^9Be$
x =
0,048
0,10
0,148
0,19
0,24
0,30
0,40
10
8
6
4
2
0
0
100
200
300
T °K

Fig, IV 10

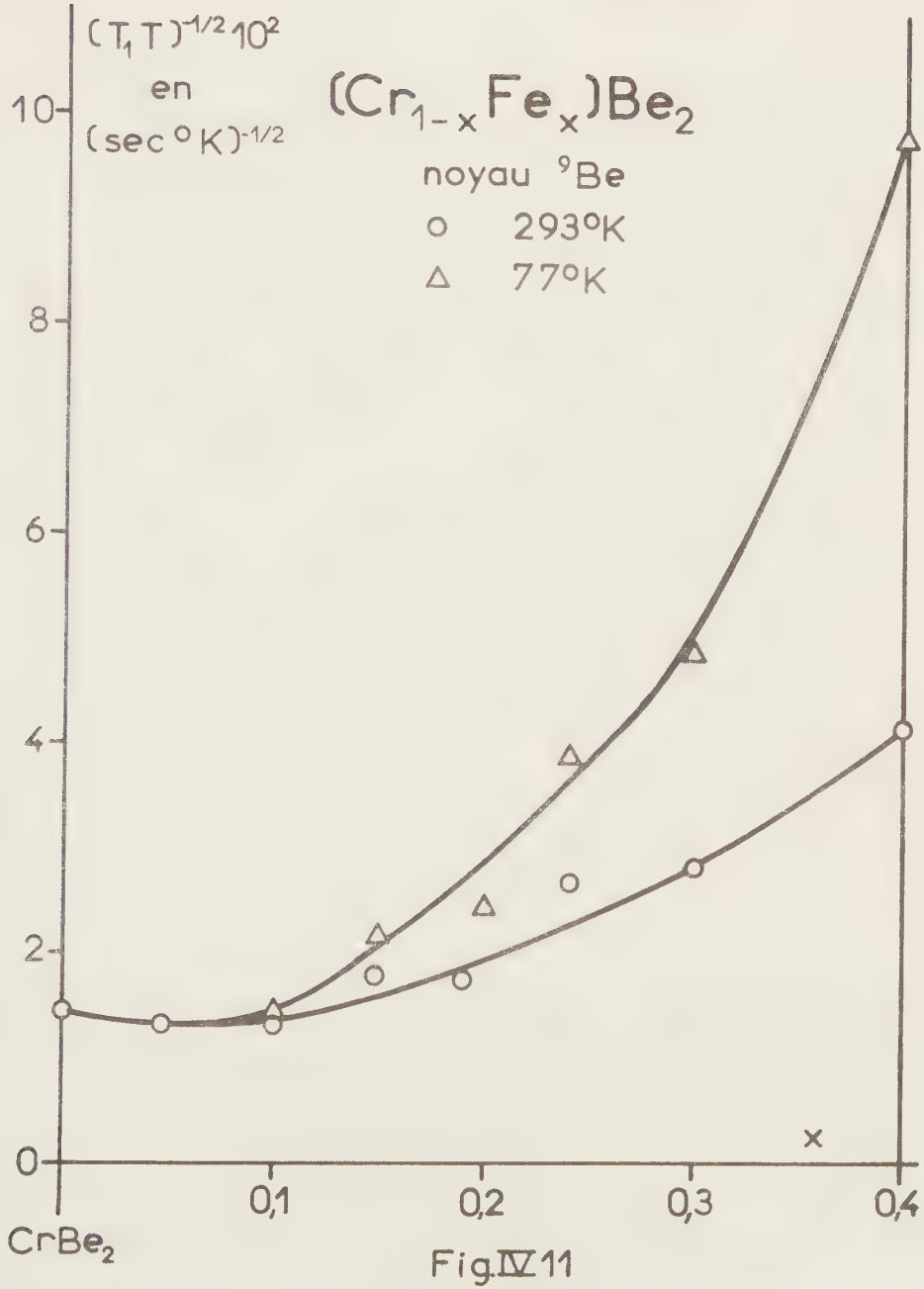

$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\,^oK)^{-1/2}$
$(Cr_{1-x}Fe_x)Be_2$
noyau $^9Be$
o 293°K
Δ 77°K
10
8
6
4
2
0
0,1
0,2
0,3
0,4
x
$CrBe_2$

Fig.IV 11

du Béryllium jusqu'à 20°K, dans un champ de 25 kOe, à la fréquence de 15 MHz. Le champ radiofréquence utilisé est de 60 Oe. Dans le cas des échantillons ferromagnétiques ou quand ils le deviennent, le signal obtenu provient essentiellement des noyaux situés dans les domaines.

Sur le tableau X sont portées les valeurs de $T_1T$ aux différentes températures et les figures (IV.10) et (IV. 11) montrent la variation de $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la concentration en fer et en fonction de la température.

| $Cr_{1-x}Fe_x Be_2$ x | 293 $T_1T$ sec °K | 184 $T_1T$ sec °K | 112 $T_1T$ sec °K | 77 $T_1T$ sec °K |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4893 | - | - | - |
| 0,048 | 5420 | - | - | 5467 |
| 0,10 | 5274 | 5200 | 5150 | 5082 |
| 0,148 | 3076,5 | 2890 | 2480 | 2117 |
| 0,19 | 3223 | 2576 | 2016 | 1694 |
| 0,24 | 1465 | 1165 | 847 | 654 |
| 0,30 | 1260 | - | - | 430 |
| 0,40 | 586 | - | - | 104 |

Tableau X

6) Système $(Mn-Fe)Be_2$

Les alliages $(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$ ont été étudiés pour des concentrations en fer x = 0,06 ; 0,10 ; 0,135 ; 0,16 ; 0,21 ; 0,25 ; 0,30 ; 0,40. Pour x = 0,06 l'échantillon est paramagnétique. Tous les autres échantillons sont ferromagnétiques à basse température. La loi empirique de Curie-Weiss

$$\chi_M = \chi_M^o + \frac{C}{T-\theta}$$

où $\chi_M$ désigne la susceptibilité molaire, permet de décrire les

courbes de susceptibilité expérimentale au-dessus de la température de Curie.

On observe le signal du Béryllium jusqu'à la température de l'hydrogène liquide (20 °K), pour les premiers échantillons, x = 0,06 ; 0,11 ; 0,135 et jusqu'à l'azote liquide 77°K, pour x = 0,16 ; 0,21 ; 0,25 et 0,30. A 293°K, les échantillons sont paramagnétiques au-dessous de la concentration x = 0,25 en fer. Cela confirme les expériences d'effet Mössbauer réalisées par K. OHTA (1968) sur ce système.

La substitution du fer au manganèse diminue considérablement le temps de relaxation spin-spin et spin-réseau du manganèse, de sorte que nous n'avons observé le signal de ce dernier que pour x = 0,06 ; x = 0,10 et x = 0,135.

Temps de relaxation spin-réseau du béryllium (9)

Le produit $(T_1T)$ diminue quand la température décroît et cela d'autant plus vite que la concentration en fer est plus grande (tableau XI).

Les figures (IV. 12) et (IV. 13) représentent la variation de $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la concentration en fer et de la température.

| $(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$ x | 293°K $T_1T$ sec °K | 184°K $T_1T$ sec °K | 112°K $T_1T$ sec °K | 77°K $T_1T$ sec °K |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 186 | - | - | - |
| 0,06 | 158,2 | 147,2 | 145,6 | 138,6 |
| 0,11 | 161,2 | 60,72 | 52,6 | 46,2 |
| 0,135 | 134,8 | 86 | 52 | 35,4 |
| 0,16 | 97 | 68 | 35,4 | 20,8 |
| 0,21 | 99 | 69,9 | 37,6 | 26 |
| 0,25 | 41 | 35 | 18,5 | 6,45 |
| 0,30 | 15,8 | - | - | 5 |
| 0,40 | 6,2 | - | - | - |

Tableau XI

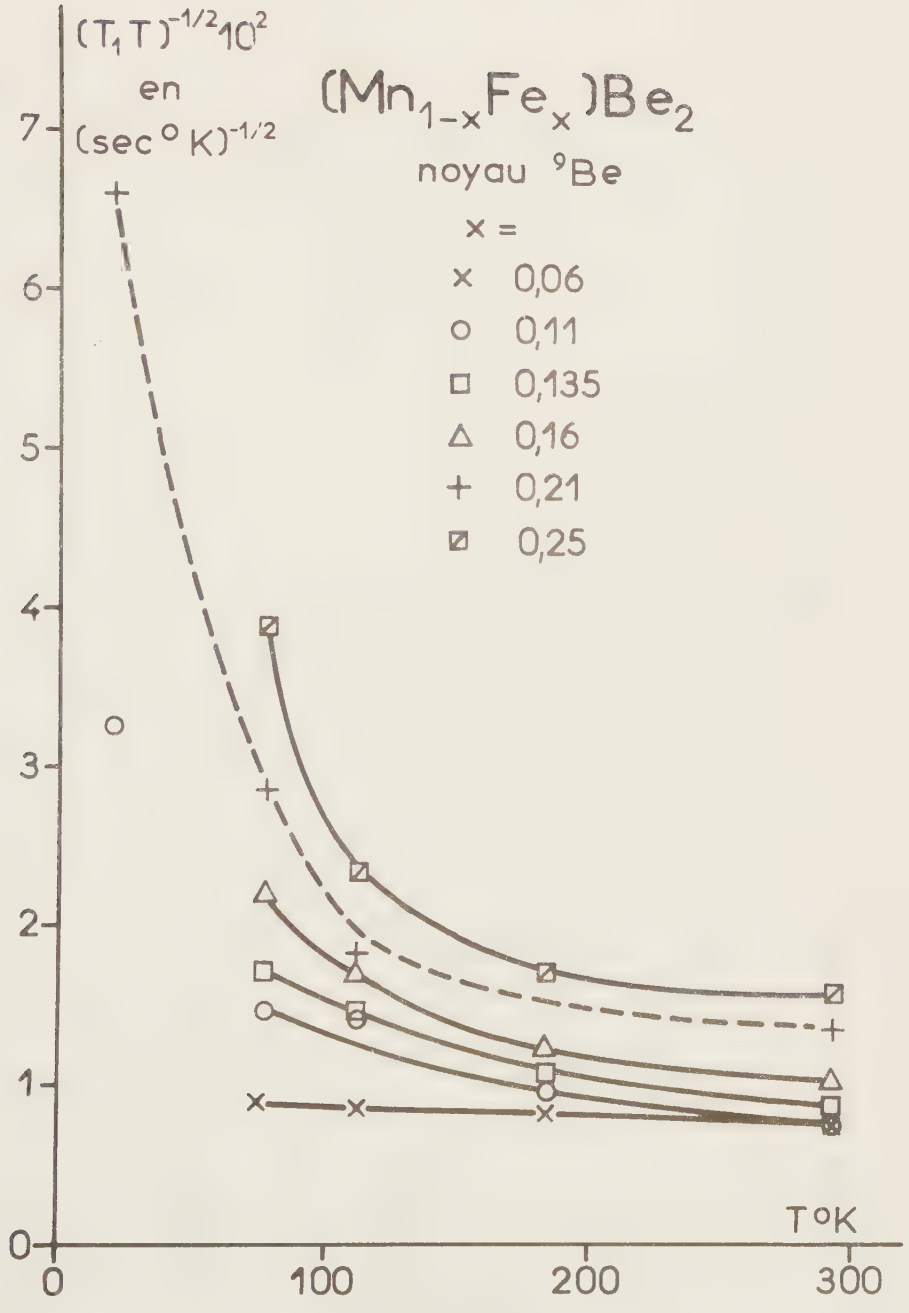

$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\,^oK)^{-1/2}$
$(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$
noyau $^9Be$
x =
× 0,06
○ 0,11
□ 0,135
△ 0,16
+ 0,21
▨ 0,25
7
6
5
4
3
2
1
0
0
100
200
300
T°K

Fig.IV 12

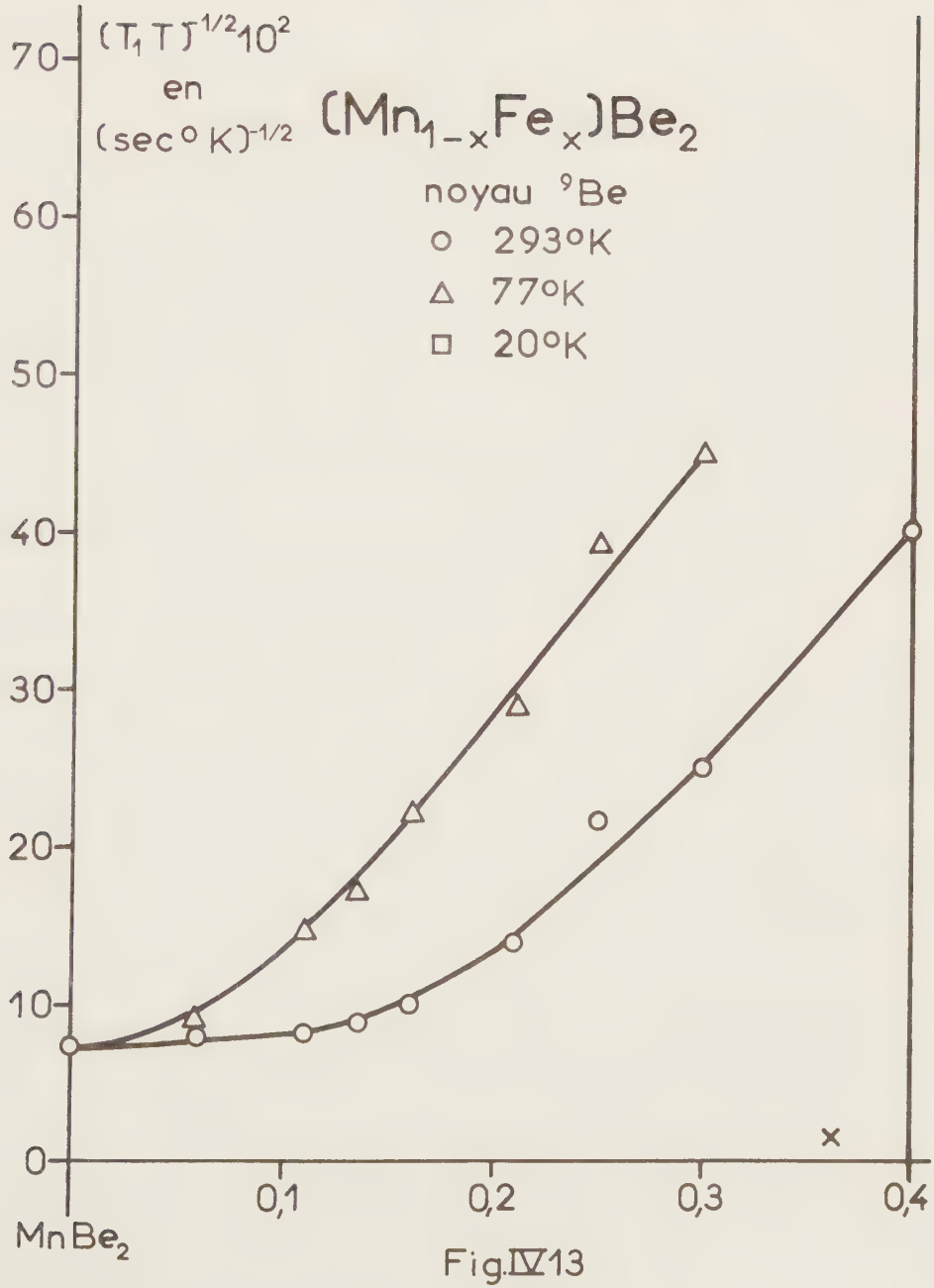

$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec^oK)^{-1/2}$
$(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$
noyau $^9Be$
293°K
77°K
20°K
70
60
50
40
30
20
10
0
0,1
0,2
0,3
0,4
x
$MnBe_2$

Fig.IV13

b. Temps de relaxation transverse et largeur de raie

En l'absence de l'élargissement inhomogène, l'analyse du signal de précession libre, qui est la transformée de Fourrier de la raie de résonance en continue, suffit pour l'étude de la relaxation spin-spin. Malheureusement dans notre cas, la constante de décroissance du signal de précession libre $T_2^*$ est très inférieure au temps de relaxation $T_2$. On s'affranchit de l'inhomogénéité du champ de résonance en déterminant $T_2$ grâce à l'enveloppe de l'amplitude de l'écho des spins après une séquence d'impulsions $(\frac{\pi}{2}, \tau)$.

Dans le cas du noyau béryllium ($^9Be$), l'enveloppe des échos de spins décroît en exp $(-\frac{2\tau}{T_2})^2$. La figure (IV. 14) montre pour $MnBe_2$ par exemple, la relation linéaire entre Log $M(2\tau)$ et $(2\tau)^2$.

Pour les noyaux des éléments de transition, le signal décroît simplement en exp $-(\frac{2\tau}{T_2})$ (fig. IV. 15).

1) Système $(Cr-Mn)Be_2$

Nous avons profité d'un séjour au Laboratoire KAMERLINGH ONNES à Leiden aux Pays-Bas pour effectuer quelques mesures de largeur de raie à basse température. Nous remercions le professeur POULIS pour l'accueil qu'il nous a réservé.

Largeur de raie du béryllium et du manganèse dans $MnBe_2$

La dérivée d'absorption entre 20°K et 1,14°K est assymétrique (figure IV. 16) et le degré d'assymétrie tend vers l'unité quand la température augmente, aussi bien pour le béryllium que le manganèse.

- Largeur de raie du béryllium entre extréma de la dérivée : fréquence de résonance des protons dans le champ de mesure 39823,0 KHz.

| Température en °K | 20° | 4,2° | 1,14° |
|---|---|---|---|
| $\Delta\nu$ en KHz | 4,1 | 4,3 | 4,5 |

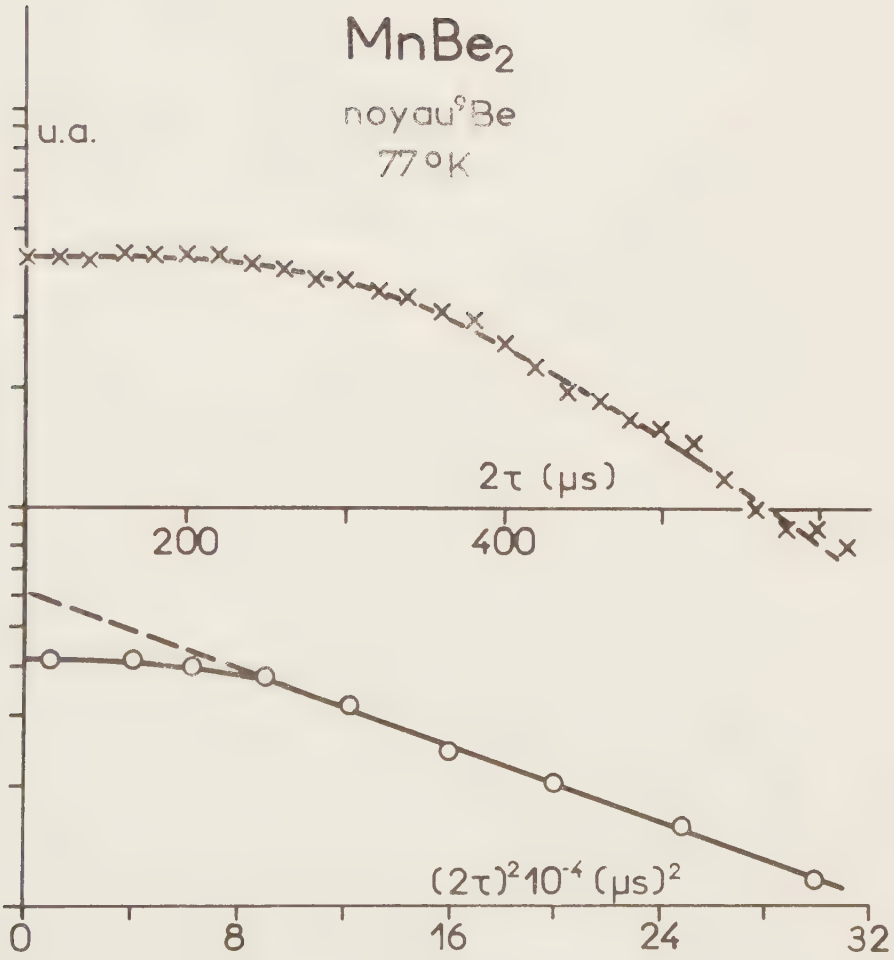



Fig. IV 14

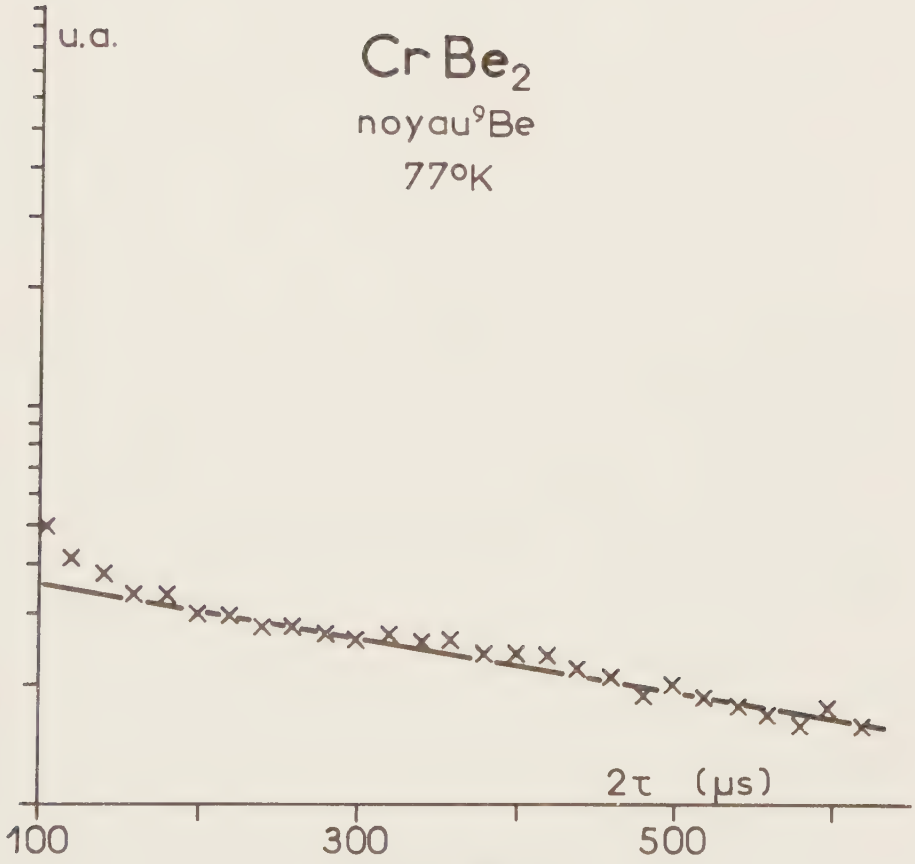



Fig. IV 15

- Largeur de raie du manganèse :

. Fréquence de résonance des protons 42298,9 KHz

| Température en °K | 20 | 4,2 |
|---|---|---|
| $\Delta\nu$ en KHz | 7,5 | 7,7 |

. Fréquence de résonance des protons 21152,7 KHz

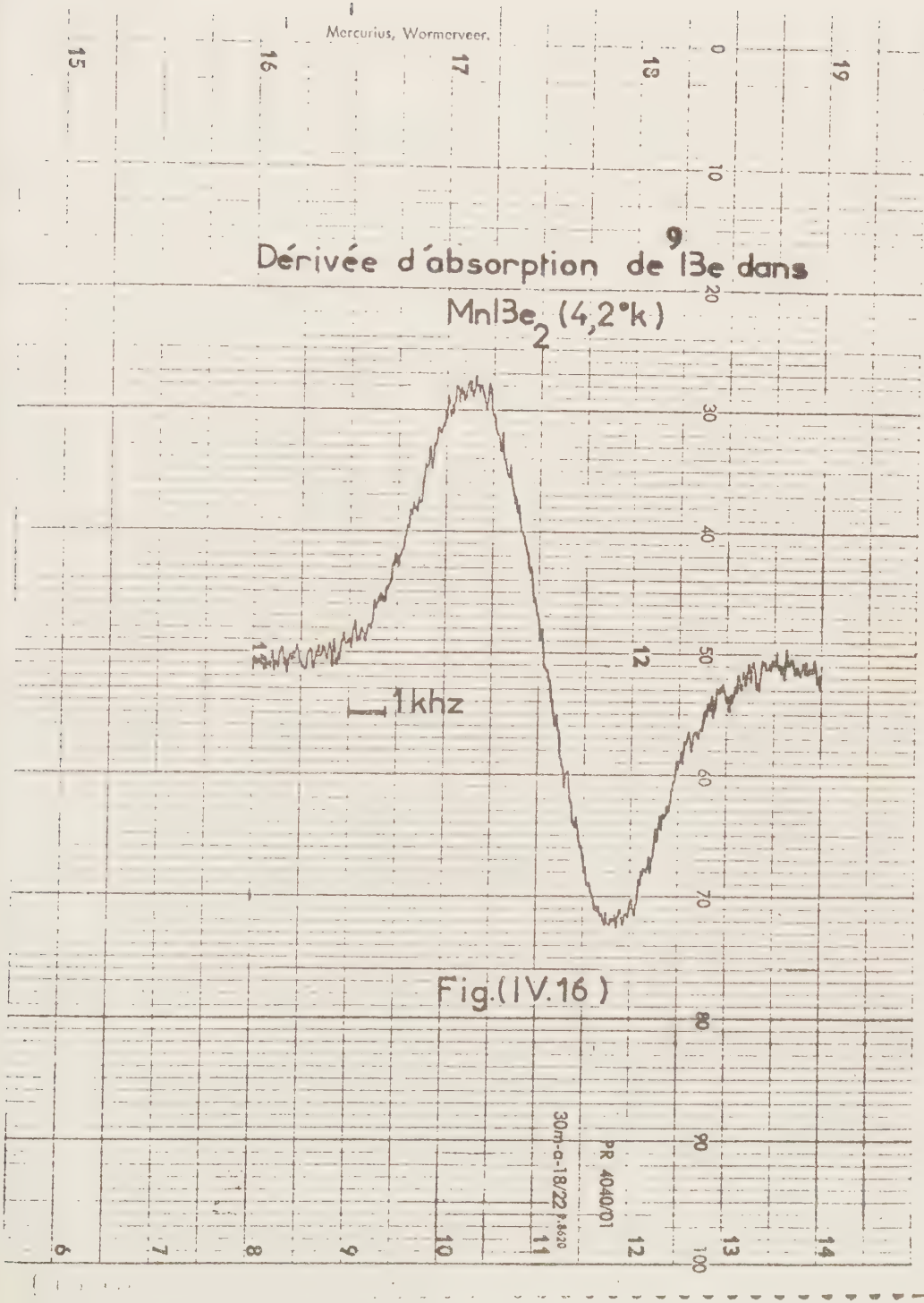
| Température en °K | 20 | 1,18 |
|---|---|---|
| $\Delta\nu$ en KHz | 5,7 | 5,87 |

Les largeurs de raie du béryllium et du manganèse varient faiblement avec la température. Celle du manganèse dépend de façon sensible de la fréquence, donc du champ de résonance. Elle augmente quand $H_0$ augmente. On devrait donc avoir à 14,2 KOe, champ qui correspond à une fréquence de résonance de 15 MHz pour $^{55}Mn$, une raie de largeur supérieure à 7,5 KHz.

Le temps de relaxation transverse du manganèse à 77°K est de 131 µs. Ce temps correspond à une largeur de raie entre extréma de la dérivée d'absorption $\Delta\nu = 1/\sqrt{3}\pi T_2 = 1,4$ KHz pour une lorentzienne. Cette valeur est très inférieure à la valeur de $\Delta\nu$ mesurée en continue.

Il est difficile d'invoquer la présence d'interaction spin-spin non dipolaire pour justifier l'élargissement ; le manganèse ne peut pas être considéré comme un noyau lourd (ALLOUL 1967). Cependant, les tensions dans les grains et l'existence d'un important moment quadrupolaire interagissant avec le gradient de champ électrique au niveau du noyau peuvent être dans une certaine mesure à l'origine de l'élargissement. Cet effet paraît particulièrement important dans nos échantillons : les largeurs des échos sont très faibles, de l'ordre d'une dizaine de microsecondes.

La variation de la largeur $\Delta\nu$ en fonction du champ, montre qu'une des causes de l'élargissement est l'effet démagnétisant (LE DRAIN 1962). La contribution de ce mécanisme à la lar-


Mercurius, Wormerveer.
Dérivée d'absorption de $^9$Be dans
$MnBe_2$ (4,2°k)
1khz
Fig.(IV.16)
30m-a-18/22 P.8620
PR 4040/01

geur de raie lorsque celle-ci est exprimée en Oe s'écrit

$$\delta H = N\chi_v H_o$$

N est le facteur démagnétisant
$\chi_v$ la susceptibilité par unité de volume
$H_o$ le champ magnétique appliqué.

Temps de relaxation transverse

Pour l'ensemble des échantillons, on observe une corrélation entre la variation de $1/T_1T$ et celle du taux de relaxation transverse $1/T_2$.

Deux mécanismes sont responsables des valeurs de $T_2$. Le premier est l'interaction des spins nucléaires avec les électrons de conduction (relation (I. 1) du chapitre I). A cause du temps de corrélation ($\tau_c$) court du champ électronique "vu" par les noyaux, ce mécanisme apporte des contributions égales à $\frac{1}{T_1}$ et $\frac{1}{T_2}$ de sorte que l'on a

$$(\frac{1}{T_1})_{en} = \frac{1}{(T_2)_{en}} \qquad \text{(IV. 1)}$$

Le deuxième mécanisme est l'interaction dipolaire spin-spin ; il apporte une contribution qui s'écrit $(\frac{1}{T_2})_{spin}$.

Lorsque la largeur de raie en réseau rigide ($\Delta\omega_o$) est beaucoup plus grande que la largeur de raie rétrécie $\Delta\omega \sim \Delta\omega_o\tau_c$ (ABRAGAM 1961), on définit sans ambiguité

$$\frac{1}{T_2} = (\frac{1}{T_2})_{spin} + (\frac{1}{T_2})_{en} = (\frac{1}{T_2})_{spin} + \frac{1}{T_1} \qquad \text{(IV. 2)}$$

Temps de relaxation transverse du béryllium

A 293°K, le temps de relaxation transverse du béryllium du système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$ croît jusqu'à 25% at. de manganèse, l'enveloppe des échos étant exponentielle. Au-dessus de cette concentration, $T_2$ décroît et l'enveloppe des échos varie en $\exp(-\frac{2\tau}{T_2})^2$.

A 77°K, cette sorte de "transition" se produit à 77% at. de manganèse. La figure IV. 17 montre la variation de $\frac{1}{T_2}$ en fonction de la concentration.

| $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ x | 293°K $T_2$ en µs | 77°K $T_2$ en µs |
|---|---|---|
| 0 | 163 | 620 |
| 0,13 | 215 | 370 |
| 0,25 | 300 | 310 |
| 0,54 | 280 | 410 |
| 0,71 | 272 | 475 |
| 0,87 | 269 | 336 |
| 1 | 242 | 405 |

Tableau XII

Sur le tableau XII, nous avons porté les valeurs de $T_2$ à 293°K et à 77°K. Toutes les valeurs du temps de relaxation transverse sont inférieures à la milliseconde. Comme d'autre part $T_1$ est supérieur à la seconde pour presque tous les échantillons de ce système, la contribution $(\frac{1}{T_2})_{en}$ est négligeable.

Temps de relaxation transverse du manganèse 55

Le temps de relaxation $T_2$ du manganèse 55 est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation spin-réseau ($T_1$). Dans les conditions décrites au début de cette étude, on devrait avoir

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{(T_2)_{spin}} + (\frac{1}{T_1})$$

Les valeurs de $T_2$ mesurées sont plutôt données par

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{(T_2)_{spin}} + \frac{\alpha}{T_1} \qquad \text{(IV. 3)}$$

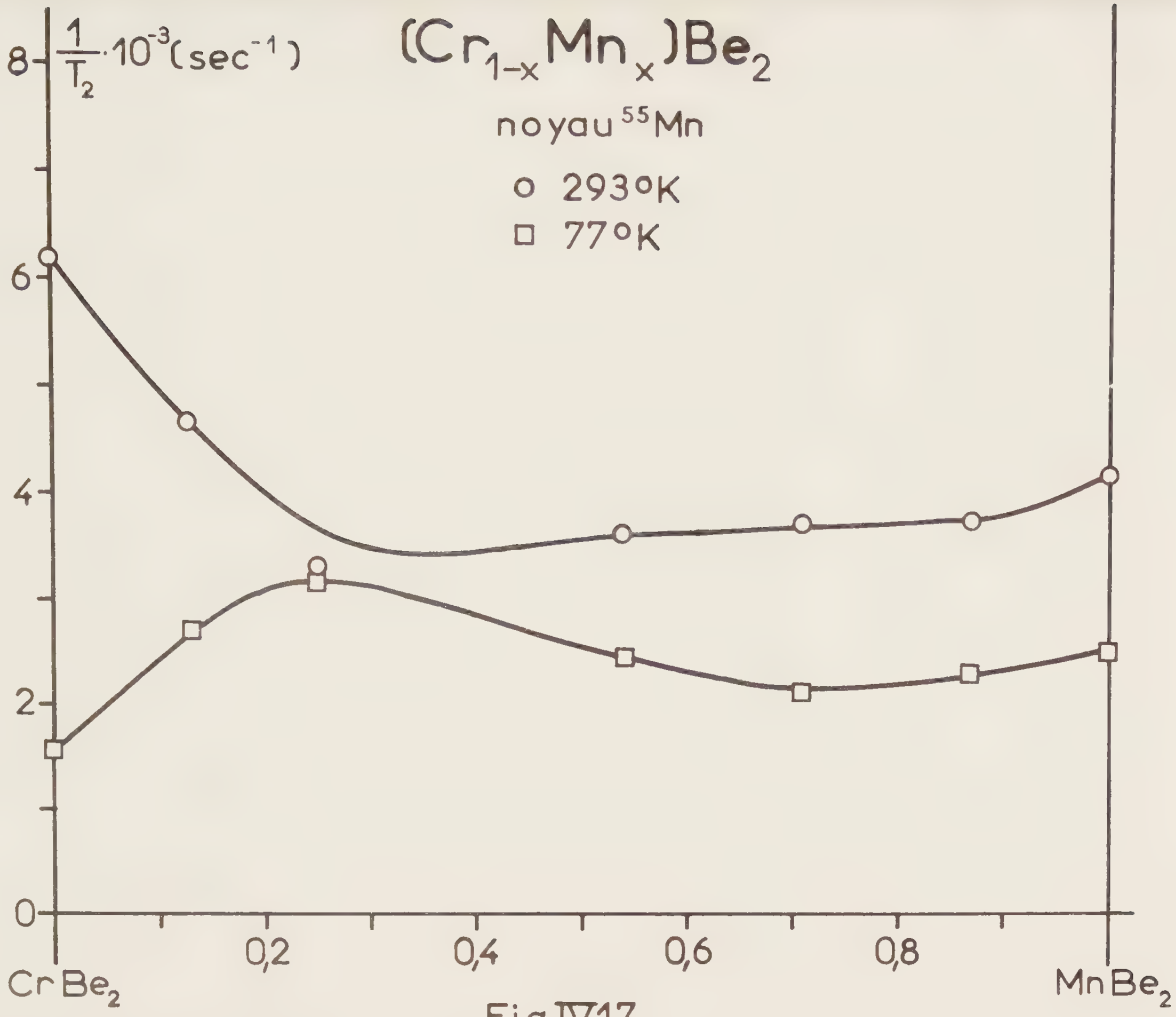

$\frac{1}{T_2} \cdot 10^{-3} (sec^{-1})$
$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
noyau $^{55}Mn$
o 293°K
□ 77°K
8
6
4
2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
$CrBe_2$
$MnBe_2$

Fig.IV17

Pour le manganèse 55 dans (Cr-Mn)$Be_2$ $\alpha$ est compris entre 0,5 et 1 et $(T_2)_{spin}$ varie entre 1,43 m sec et 3,33 m sec.

BUTTERWORTH (1962) a trouvé dans le cas du platine 195 $I = 1/2, \alpha \simeq 1$, tandis que ALLOUL et col. (1971) donnent pour le manganèse 55 dans les alliages Al-Mn $\alpha \simeq 5$. Des valeurs de $\alpha > 1$ sont observées pour des spins nucléaires $I > 1/2$ lorsque le champ haute fréquence n'induit pas toutes les transitions. WELSTEDT (1967) donne dans le cas de la transition $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ seule, la relation $\alpha = (I + \frac{1}{2})^2$. Elle est égale à 9 pour un spin 5/2. Dans notre cas $\alpha$ est voisin de l'unité.

Les valeurs de $(T_2)_{spin}$, beaucoup plus grandes que $T_1$ et $T_2$, montrent que le mécanisme d'interaction électron-noyau est plus efficace pour la relaxation transverse que le mécanisme d'interaction spin-spin. La décroissance exponentielle du moment magnétique transversal indique que la raie de résonance à basse température est une lorentzienne. Nous avons porté sur la tableau XIII les valeurs de $T_2$ mesurées et sur la figure (IV. 18) la variation de $\frac{1}{T_2}$ en fonction de la concentration.

| $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ x | 77°K $T_2$ en µs | 20°K $T_2$ en µs |
|---|---|---|
| 0,25 | 365 | 870 |
| 0,44 | 238 | 800 |
| 0,54 | 290 | 745 |
| 0,71 | 240 | 635 |
| 0,87 | 220 | 490 |
| 1 | 131 | 450 |

Tableau XIII

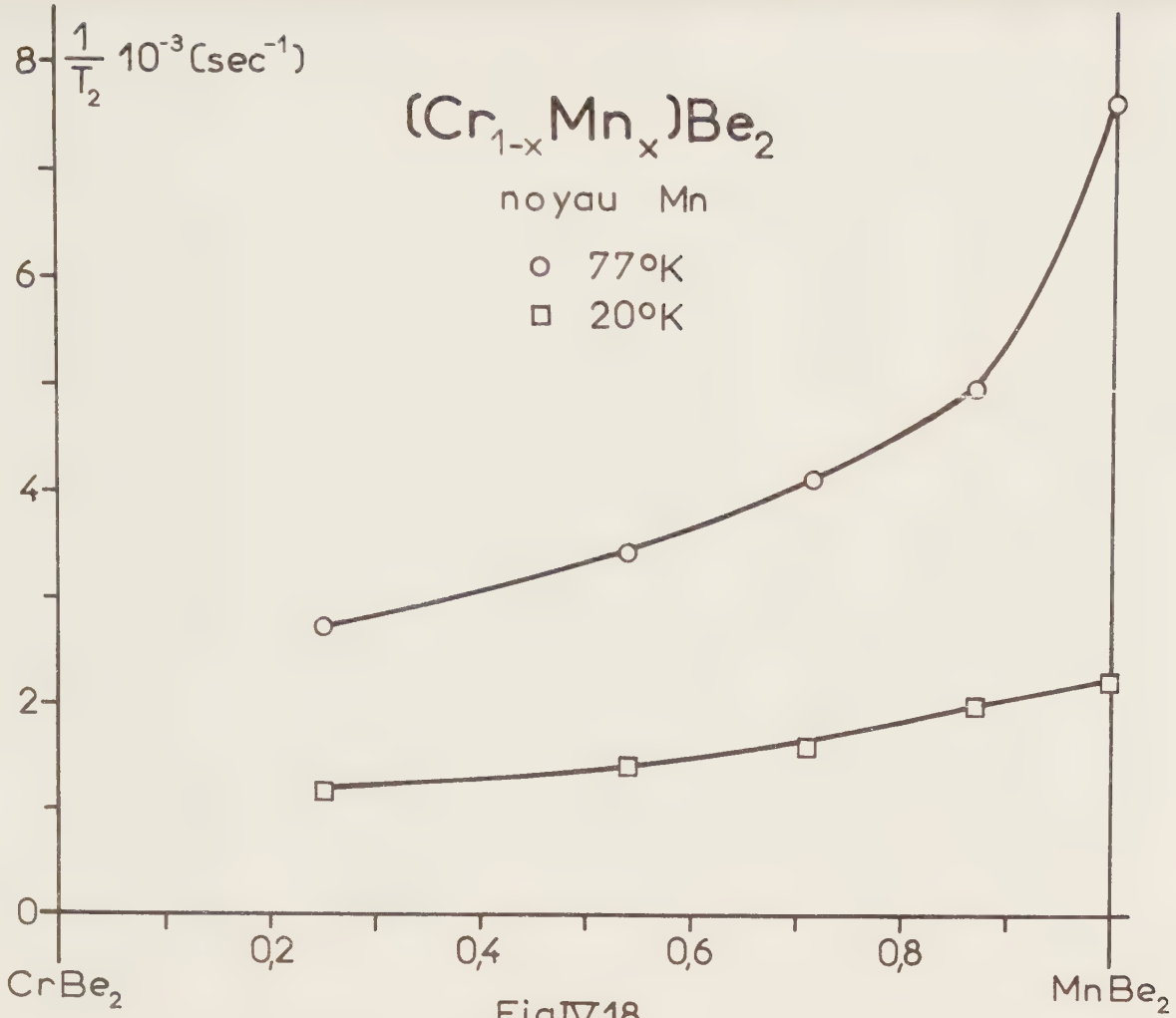

$\frac{1}{T_2}$ $10^{-3}$ (sec$^{-1}$)
$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
noyau Mn
o 77°K
□ 20°K
8
6
4
2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
$CrBe_2$
$MnBe_2$

Fig.IV 18

2) Système $(V\text{-}Mn)Be_2$

Les temps de relaxation transverse ont été mesurés à 293°K et 77°K pour le béryllium et le vanadium, et à 77°K seulement pour le manganèse (Tableau XIV).

L'écart entre les temps de relaxation ($T_2$) du vanadium, entre 293°K et 77°K, est faible pour $V_{0,09}Mn_{0,91}Be_2$, environ 9%, $V_{0,19}Mn_{0,81}Be_2$ : 5%, et un peu plus grand : 22% pour $V_{0,31}Mn_{0,69}Be_2$, 29% pour $V_{0,38}Mn_{0,62}Be_2$.

Le temps de relaxation transverse du manganèse est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation spin-réseau comme dans le système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$. Sur la figure IV. 19, nous avons porté $\frac{1}{T_2}$ en fonction de la concentration.

| $(V_{1-x}Mn_x)Be_2$ x | | 0,91 | 0,81 | 0,69 | 0,62 |
|---|---|---|---|---|---|
| $^9Be$ | 293°K | 264 | 304 | 310 | 316 |
| $T_2$ en µs | 77°K | 407 | 458 | 564 | 572 |
| $^{55}V$ | 293°K | 350 | 330 | 236 | 280 |
| $T_2$ en µs | 77°K | 380 | 348 | 286 | 360 |
| $^{55}Mn$ | 77°K | 188 | 320 | 556 | 584 |
| $T_2$ en µs | | | | | |

Tableau XIV

3) Système $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ et $(Mn\text{-}Fe)Be_2$

Ici on n'observe que le béryllium. L'enveloppe des échos est en $\exp -(\frac{2\tau}{T_2})^2$ pour presque tous les échantillons. $T_2$ est fonction de la température et de la concentration en fer. Loin du point de Curie, le temps de relaxation ($T_2$) croît quand la température décroît.

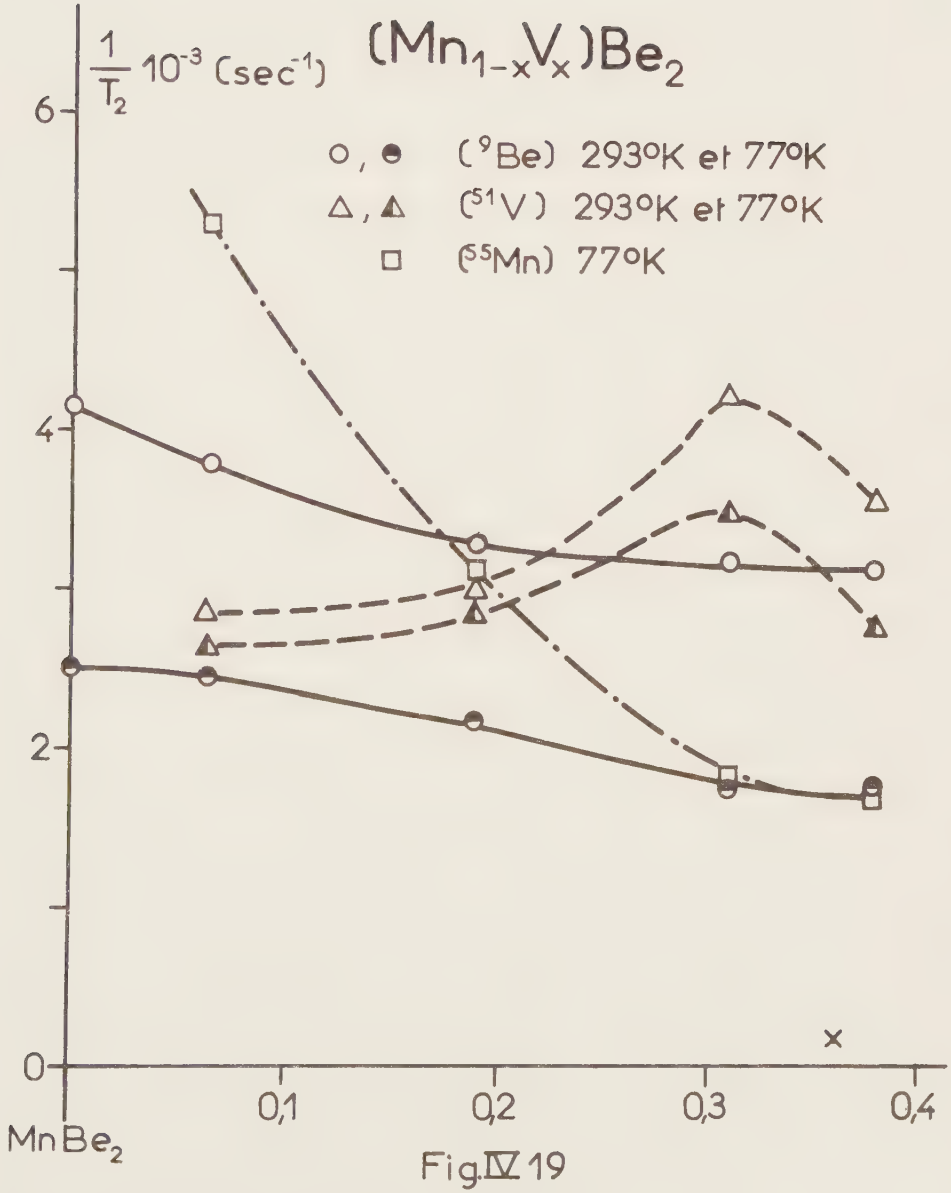

$\frac{1}{T_2}\,10^{-3}\,(sec^{-1})$
$(Mn_{1-x}V_x)Be_2$
○, ● ($^9Be$) 293°K et 77°K
△, ◭ ($^{51}V$) 293°K et 77°K
□ ($^{55}Mn$) 77°K
6
4
2
0
x
0,1
0,2
0,3
0,4
$MnBe_2$

Fig.IV 19

$Mn_{0,70}Fe_{0,30}Be_2$ et $Cr_{0,60}Fe_{0,40}$ sont ferromagnétiques à température ambiante ; leur temps de relaxation décroît lorsque la température décroît. Ceci semble indiquer qu'en dessous du point de Curie, le temps de relaxation des autres échantillons décroît. La variation de $\frac{1}{T_2}$ en fonction de la concentration est portée sur les figures (IV. 20) et (IV. 21).

| $(Cr_{1-x}Fe_x)Be_2$ (x) | 293°K $T_2$ en µs | 77°K $T_2$ en µs |
|---|---|---|
| 0,048 | 180 | 220 |
| 0,10 | 280 | 442 |
| 0,148 | 225 | 340 |
| 0,19 | 310 | 430 |
| 0,24 | 296 | 420 |
| 0,30 | 496 | 665 |
| 0,40 | 596 | 513 |

Tableau XV

| $(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$ (x) | 293°K $T_2$ en µs | 77°K $T_2$ en µs |
|---|---|---|
| 0,06 | 240 | 376 |
| 0,11 | 295 | 346 |
| 0,135 | 326 | 415 |
| 0,16 | 347 | 466 |
| 0,21 | 347 | 420 |
| 0,25 | 355 | 526 |
| 0,30 | 495 | 450 |
| 0,40 | 259 | - |

Tableau XVI

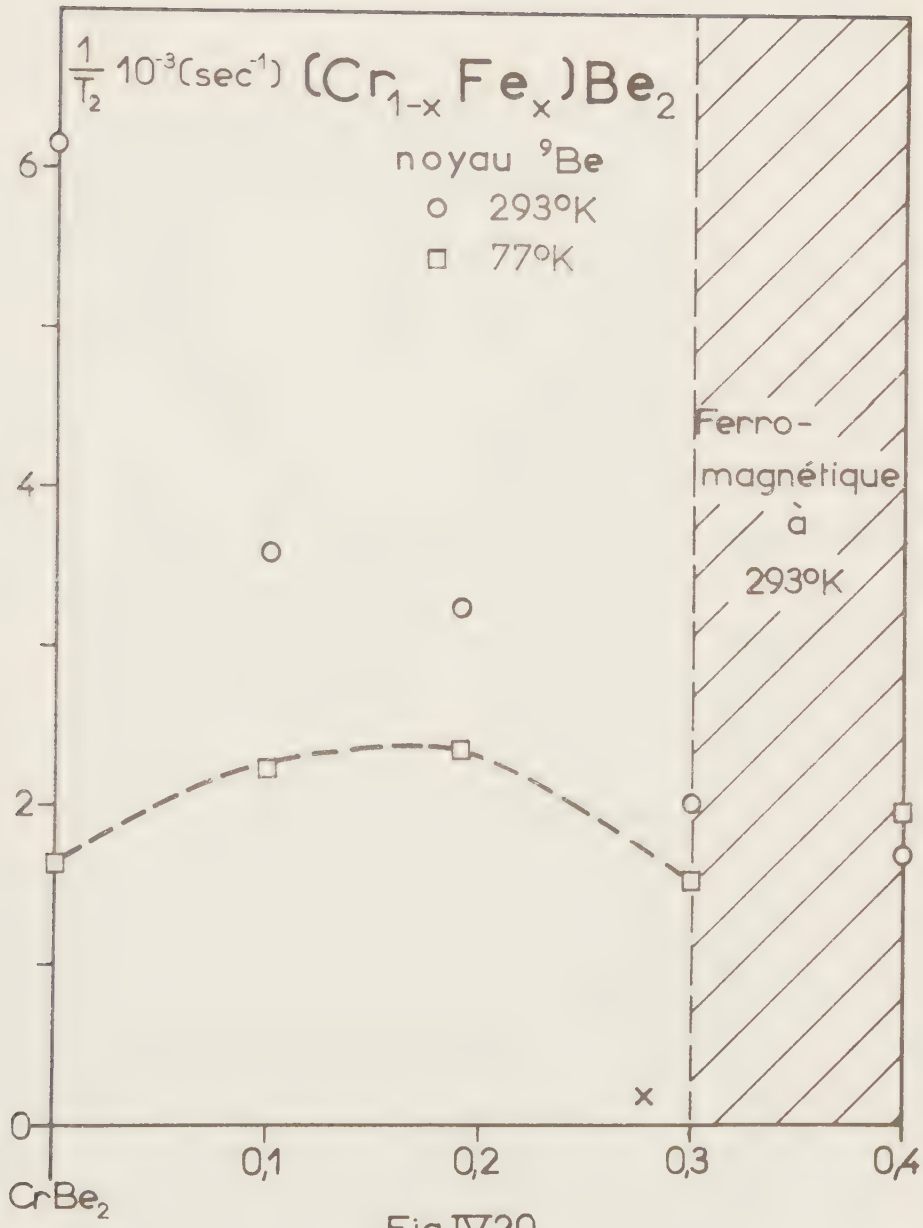

$\frac{1}{T_2}$ $10^{-3}$(sec$^{-1}$) $(Cr_{1-x}Fe_x)Be_2$
noyau $^9$Be
o 293°K
□ 77°K
Ferro-
magnétique
à
293°K
6
4
2
0
0,1
0,2
0,3
0,4
$CrBe_2$

Fig.IV20

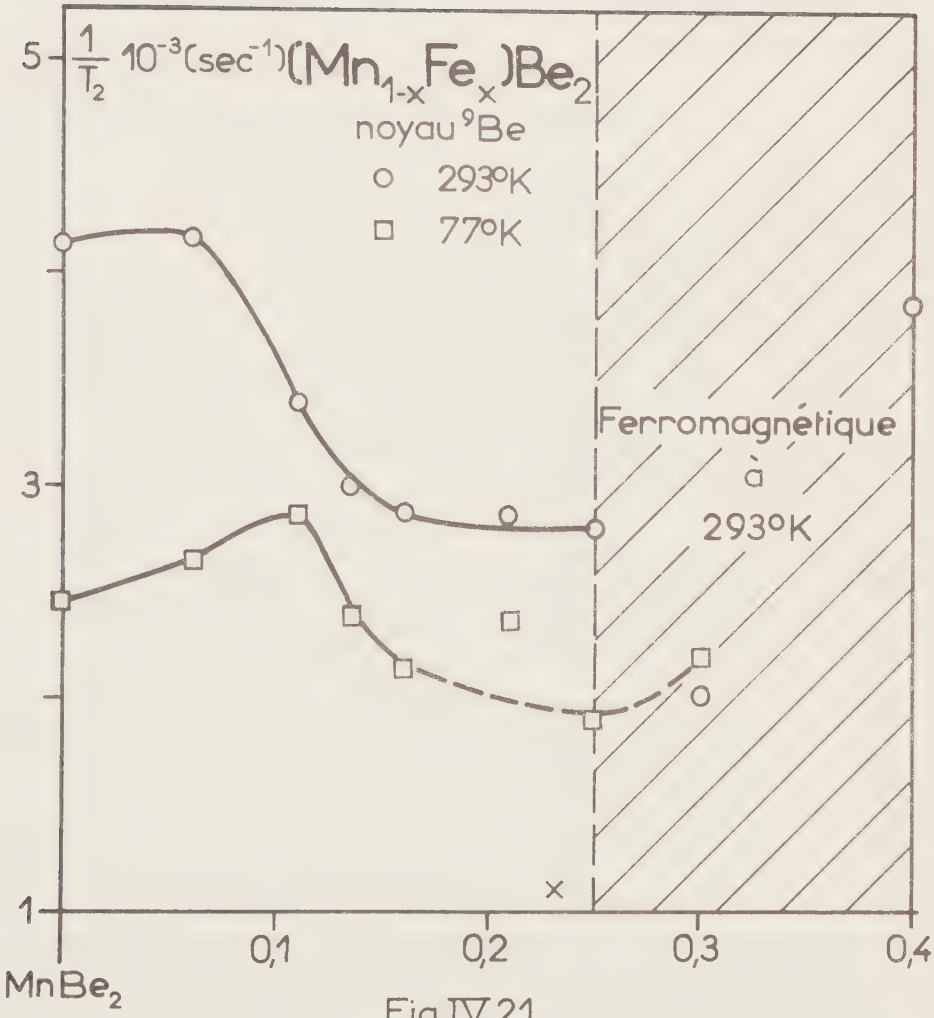

5
3
1
$\frac{1}{T_2}$ $10^{-3}$(sec$^{-1}$)($Mn_{1-x}Fe_x$)$Be_2$
noyau $^9$Be
293°K
77°K
Ferromagnétique
à
293°K
0,1
0,2
0,3
0,4
$MnBe_2$

Fig.IV 21

En conclusion, la relaxation transverse est due, particulièrement pour les noyaux des éléments de transition dans nos alliages, aux champs fluctuants à l'emplacement du noyau, et, comme le temps de relaxation spin-réseau, le temps de relaxation transverse décroît quand la température croît.

c. Les effets des interactions quadrupolaires

Tous les noyaux que nous observons ont un spin $I > 1/2$ et un moment quadrupolaire nucléaire. De plus, tous les systèmes étudiés à l'exception du système (Ti-Cu)$Be_2$ ont une structure hexagonale $C_{14}$. Il existe donc un gradient de champ électrique plus ou moins important à l'emplacement des noyaux. L'interaction de ce gradient de champ électrique avec le moment quadrupolaire nucléaire peut avoir deux effets en résonance impulsionnelle.

1) La modulation de l'amplitude des échos

Elle est observable quand la période de modulation est très inférieure au temps de relaxation transversale $T_2$ et quand les inhomogénéités macroscopiques ne sont pas très importantes.

2) L'apparition des maxima d'écho pour des impulsions de refocalisation différentes de $\pi$.

C'est ce type d'effet que nous observons pour les noyaux $^{9}Be$ et $^{51}V$ dans certains de nos échantillons.

Pour le béryllium $I = 3/2$, il apparaît un maximum d'écho au temps $(2\tau)$ pour $\phi = \frac{\pi}{3}$ et $\phi = \pi$. L'écho à 180°, $(\pi)$ est un écho magnétique pur, il correspond à la transition centrale $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$.

L'écho à 60° $(\frac{\pi}{3})$ est un écho mixte quadrupolaire et magnétique, la contribution la plus importante provenant des transitions $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$.

Sur la figure (IV. 22) nous avons représenté la variation de l'amplitude de l'écho en fonction de la largeur de la deuxième impulsion. Le temps $(\tau)$ qui sépare la deuxième impulsion de la première est de 70 µs. Comme ce temps n'est pas suffisamment court pour éliminer les effets de la relaxation spin-spin, on doit effectuer une correction en extrapolant à $(\tau) = o$ si l'on veut comparer la courbe expérimentale et la courbe théorique.

L'accord entre la courbe corrigée et la courbe calculée à l'aide de la formule

$$E(2\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} g(b)\ \exp ib(t-2\tau)db \left[ 2|\langle -\tfrac{1}{2}|R|\tfrac{1}{2}\rangle|^2 + 3|\langle \tfrac{1}{2}|R|\tfrac{3}{2}\rangle|^2 \right.$$

$$\left. \int_{-\infty}^{\infty} f(a)\cos 2a(t-2\tau)da \right] \qquad \text{(IV. 4)}$$

est très satisfaisant pour le béryllium. La constante de temps de décroissance de l'amplitude des échos pour les différentes valeurs de la largeur de la deuxième impulsion $\phi_2$ croît de façon continue quand $\phi_2$ varie de 0 à $\pi$. Il faudrait inclure les interactions spin-spin dans l'hamiltonien d'interaction (relation II. 10 et II. 11) pour tenir compte de $T_2$ et expliquer sa croissance. L'inclusion des interactions spin-spin dans $\mathcal{H}'$ rend les calculs inextricables.

Dans le cas du noyau vanadium spin 7/2, on observe expérimentalement deux maxima principaux à 35° et à 180° et un maximum secondaire autour de 110° (figure IV. 23).

L'écho à $\phi$ = 180° est l'écho magnétique, et l'écho à $\phi \neq 180°$ est un écho mixte résultant principalement de toutes les transitions autres que la transition $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$.

d) Déplacement de Knight

Les références utilisées pour les mesures de déplacement de Knight sont :

| | |
|---|---|
| $BeF_2$ | noyau $^9Be$ |
| $VO_3Na$ | noyau $^{51}V$ |
| $MnO_4k$ | noyau $^{55}Mn$ |
| CuCl | noyau $^{63}Cu$ |

CuCl est un cristal très pur obtenu par fusion de zone, les autres références sont en solution saturée dans l'eau. La raie est obtenue en suivant la variation de l'amplitude de l'écho des spins lors d'un balayage en champ. L'enregistrement de la raie à l'aide d'un intégrateur ~~sélecteur~~ analyseur permet d'améliorer le rapport signal sur bruit et la précision sur le centre de la raie.

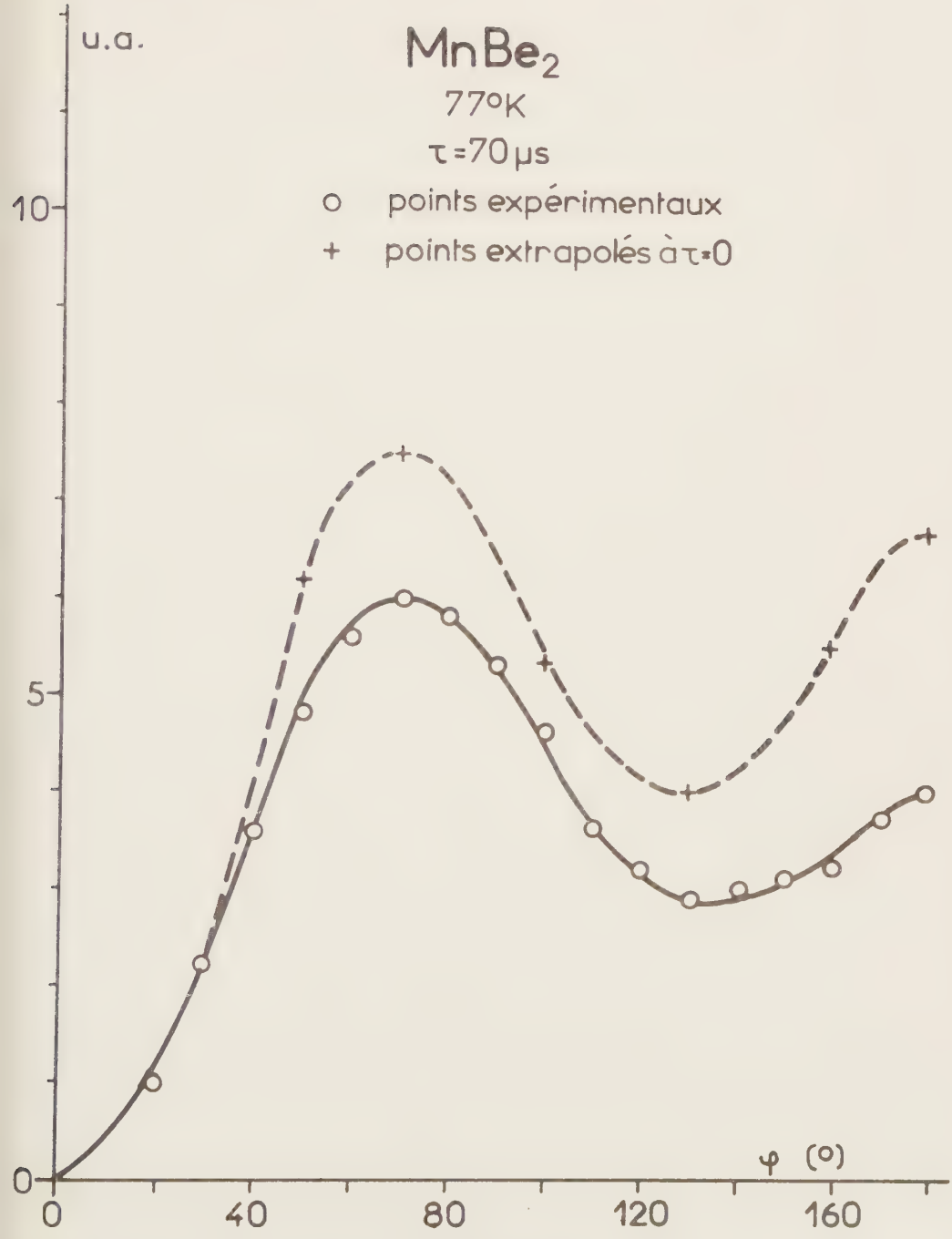

u.a.
MnBe2
77°K
τ=70 μs
o points expérimentaux
+ points extrapolés à τ=0
10
5
0
φ (°)
0
40
80
120
160

Fig. IV 22

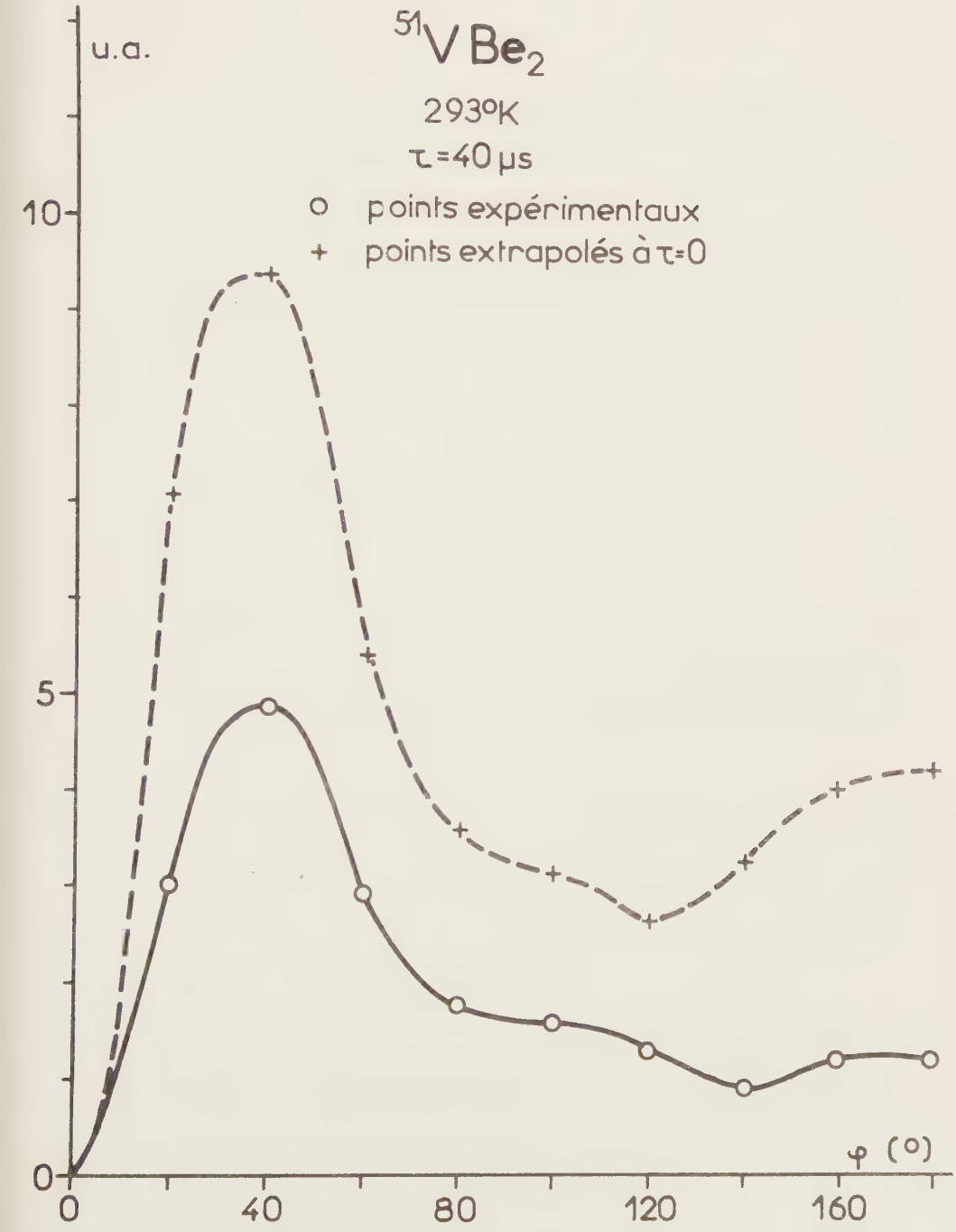

u.a.
$^{51}V Be_2$
293°K
τ=40 μs
o points expérimentaux
+ points extrapolés à τ=0
10
5
0
φ (°)
0
40
80
120
160

Fig.IV23

1) Système $(Ti-Cu)Be_2$. Déplacement de Knight de $^9Be$

Il n'a pas été possible de mettre en évidence le déplacement de Knight de $^9Be$ dans $CuBe_2$-$(Ti_{0,07}Cu_{0,93})Be_2$ $(Ti_{0,14}Cu_{0,86})Be_2$.

$TiBe_2$ a un déplacement de Knight négatif qui croît en valeur absolue quand la température décroît (figure IV. 24). Les résultats obtenus sont en assez bon accord avec ceux de SAJI et col. (1965).

| $TiBe_2$ | 293°K | 77°K | 20°K |
|---|---|---|---|
| K% | -0,0332 | -0,0625 | -0,097 |

Tableau XVII

Déplacement de Knight du cuivre (63)

Le déplacement du cuivre (63) a été mesuré pour des échantillons riches en cuivre qui, nous l'avons montré au début, présente une faible proportion de phase parasite. Les résultats obtenus à 77°K sont portés sur le tableau XVIII.

| | $CuBe_2$ (I) | $CuBe_2$ (II) | $(Ti_{0,07}Cu_{0,95})Be_2$ | $(Ti_{0,14}Cu_{0,86})Be_2$ | $(Ti_{0,25}Cu_{0,75})$ |
|---|---|---|---|---|---|
| k% | 0,025 | 0,025 | 0,029 | 0,11 | 0,176 |

Tableau XVIII, d'après B. LEMIUS

Nos résultats pour $CuBe_2$ sont en désaccord avec ceux de SAJI et col. (1965). Ces auteurs donnent pour le cuivre (63) dans $CuBe_2$ un déplacement de Knight de +0,18% entre 293°K et 77°K, mesuré par rapport au cuivre métallique soit un rapport

$$\frac{K(CuBe_2)}{K(Cu)} = + 0,783$$

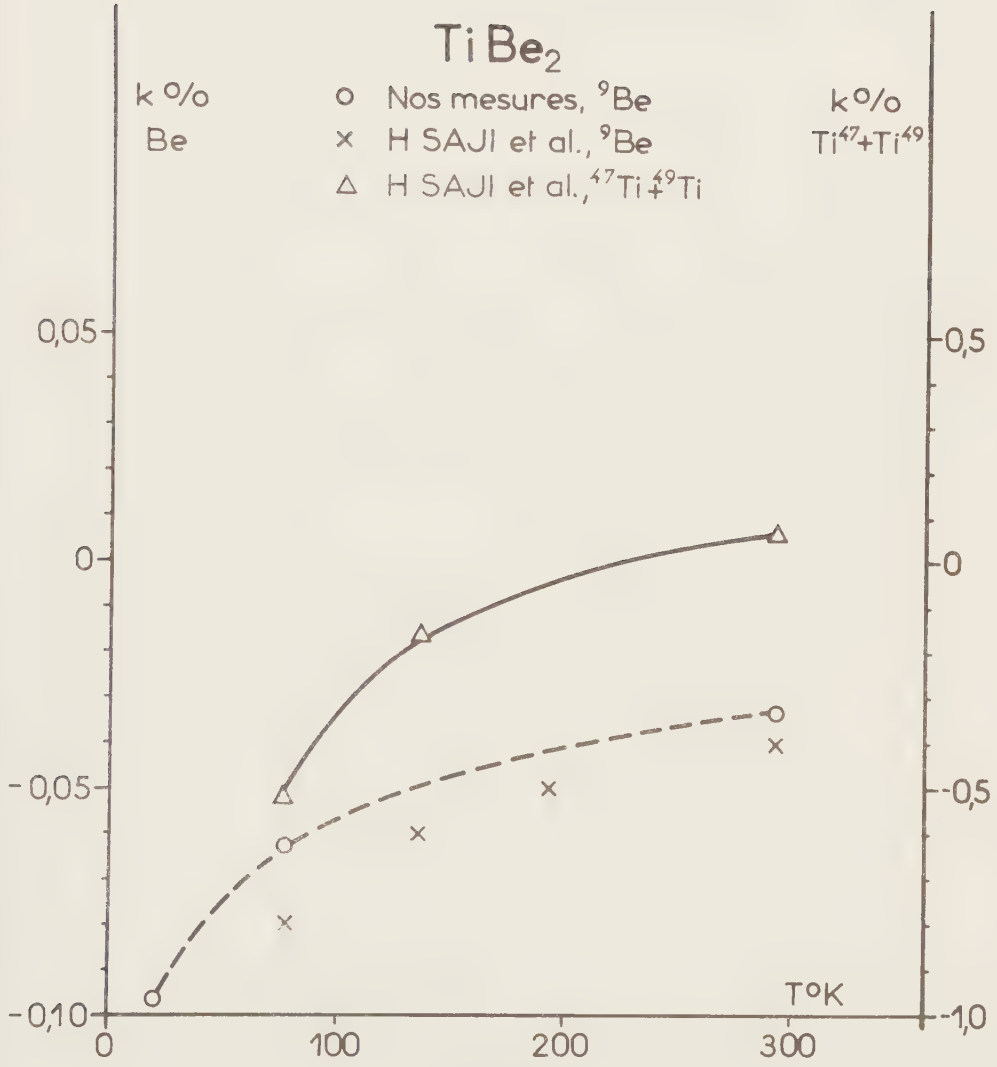

TiBe2
k °/o
Be
o Nos mesures, 9Be
× H SAJI et al., 9Be
△ H SAJI et al., 47Ti+49Ti
k °/o
Ti47+Ti49
0,05
0
-0,05
-0,10
0,5
0
-0,5
-1,0
0
100
200
300
T°K

Fig. IV 24

contre 0,114 pour nos deux échantillons (recuit et non recuit), nos mesures étant effectuées par rapport à CuCl.

2) Système $(V-Cr)Be_2$

Déplacement de Knight du béryllium (9)

Il est trop faible et nous n'avons pas pu le mesurer.

Déplacement de Knight du vanadium (51)

Le déplacement de Knight de $^{51}V$ est positif et indépendant de la température. Il varie en fonction de la concentration atomique en chrome. Du fait de la difficulté de préparation, nous avons peu d'échantillons, cependant on constate que pour de faibles concentrations en chrome, le déplacement de Knight de $^{51}V$ augmente par rapport à $VBe_2$. Ce comportement est semblable à celui du vanadium dans les alliages binaires (V-Cr) (VAN OSTENBURG 1962), où le déplacement de Knight de $^{51}V$ croît jusqu'à environ 40% atomique de chrome puis décroît ensuite (figure IV. 25).

| $V_{1-x}Cr_xBe_2$ | $K(^{51}V)$ |
|---|---|
| x | % |
| 0 | + 0,6 |
| 0,1 | + 0,65 |
| 0,2 | + 0,68 |
| 0,5 | + 0,70 |
| 0,93 | + 0,59 |

Tableau XIX

3) Système $(V-Mn)Be_2$

Déplacement de Knight de $^{9}Be$

Il est négatif, indépendant de la température et varie en fonction de la concentration atomique en manganèse. Il augmente en valeur absolue lorsque la concentration en manganèse augmente (figure IV. 26).

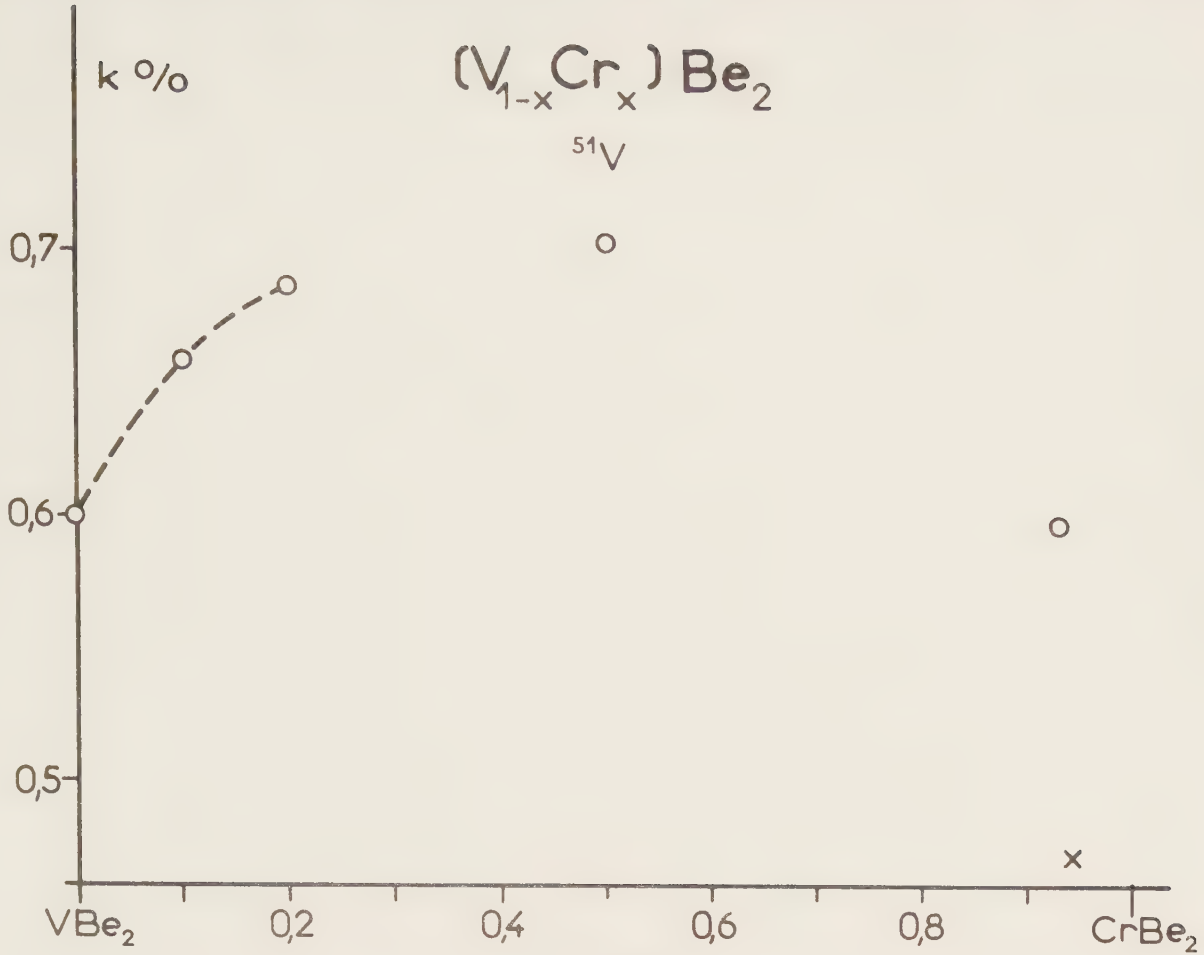



Fig. IV 25

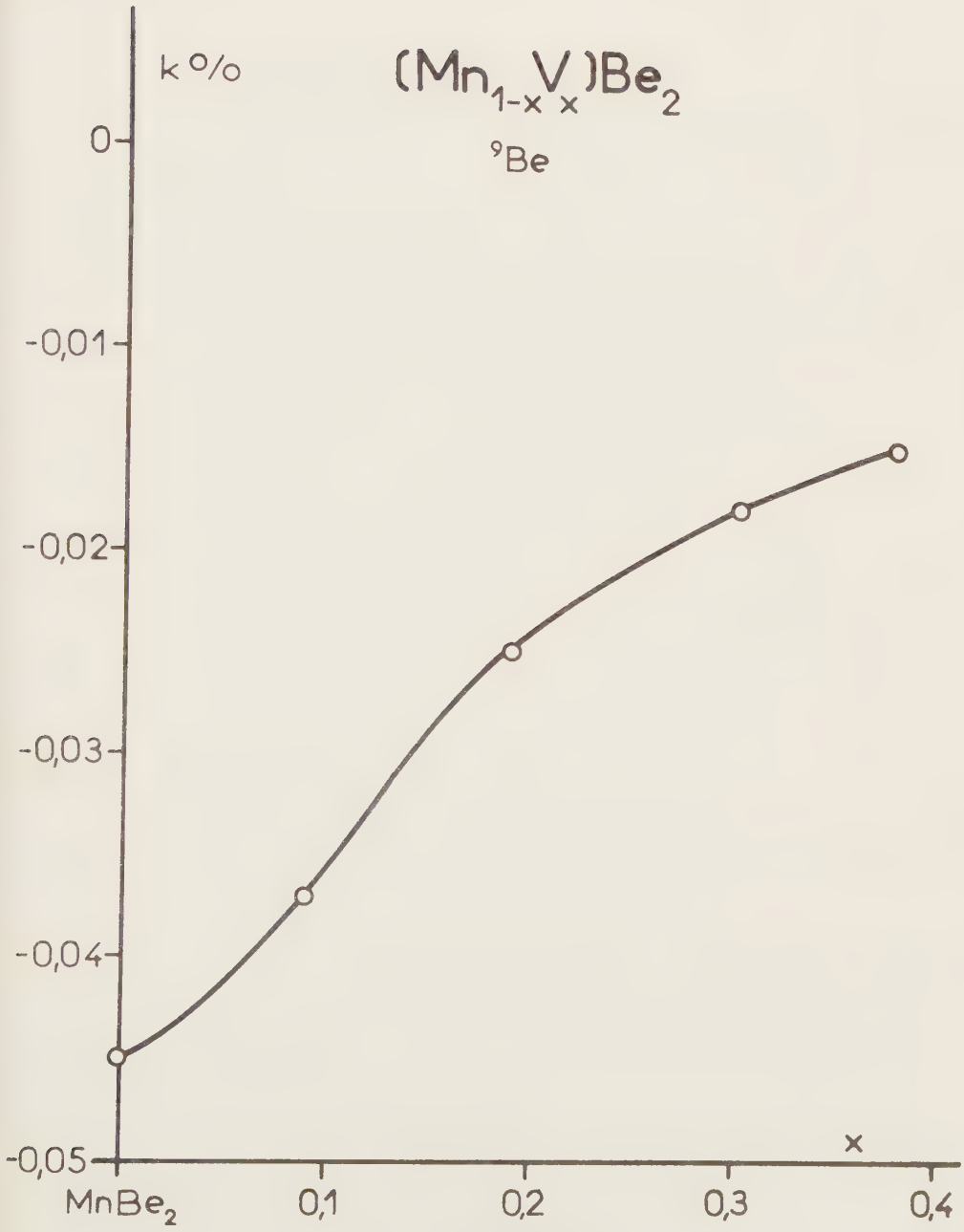



Fig. IV 26

Déplacement de Knight de $^{51}V$

Le déplacement de Knight de $^{51}V$ est positif pour les échantillons étudiés. Il dépend de la concentration en manganèse (figure IV. 27) et ne varie pratiquement pas en fonction de la température.

Déplacement de Knight de $^{55}Mn$

Il est négatif pour $(V_{0,09}Mn_{0,91})Be_2$ et $(V_{0,19}Mn_{0,81})Be_2$ et positif pour $(V_{0,31}Mn_{0,69})Be_2$ et $(V_{0,38}Mn_{0,62})Be_2$ (figure IV. 27). Sur le tableau XX, nous avons porté l'ensemble des résultats sur les déplacements de Knight

| $(V_{1-x}Mn_x)Be_2$ x | K%($^9$Be) | K%($^{51}$V) | K%($^{55}$Mn) |
|---|---|---|---|
| 1 | -0,045 | - | -0,65 |
| 0,91 | -0,037 | +0,46 | -0,30 |
| 0,81 | -0,025 | +0,55 | -0,13 |
| 0,69 | -0,018 | +0,59 | +0,12 |
| 0,62 | -0,015 | +0,61 | +0,42 |

Tableau XX

4) Système $(Cr-Mn)Be_2$

Déplacement de Knight de $^9Be$

Le déplacement de Knight du béryllium est négatif pour tous les échantillons de ce système à l'exception de $CrBe_2$ pour lequel il est $\leq$ +0,01% (figure IV. 28).

Déplacement de Knight de $^{55}Mn$

Il est positif pour des concentrations en manganèse inférieures à 25% atomique et négatif pour des concentrations plus grandes (figure IV. 28). Sans entrer dans la discussion des résultats, nous pouvons dire que le mécanisme de polarisation des couches internes (terme "d") est prépondérant pour le manganèse lorsque son déplacement de Knight est négatif. Les résultats sur le système $(Cr-Mn)Be_2$ sont portés sur le tableau XXI. Les échantillons sont ceux ayant subi un recuit.

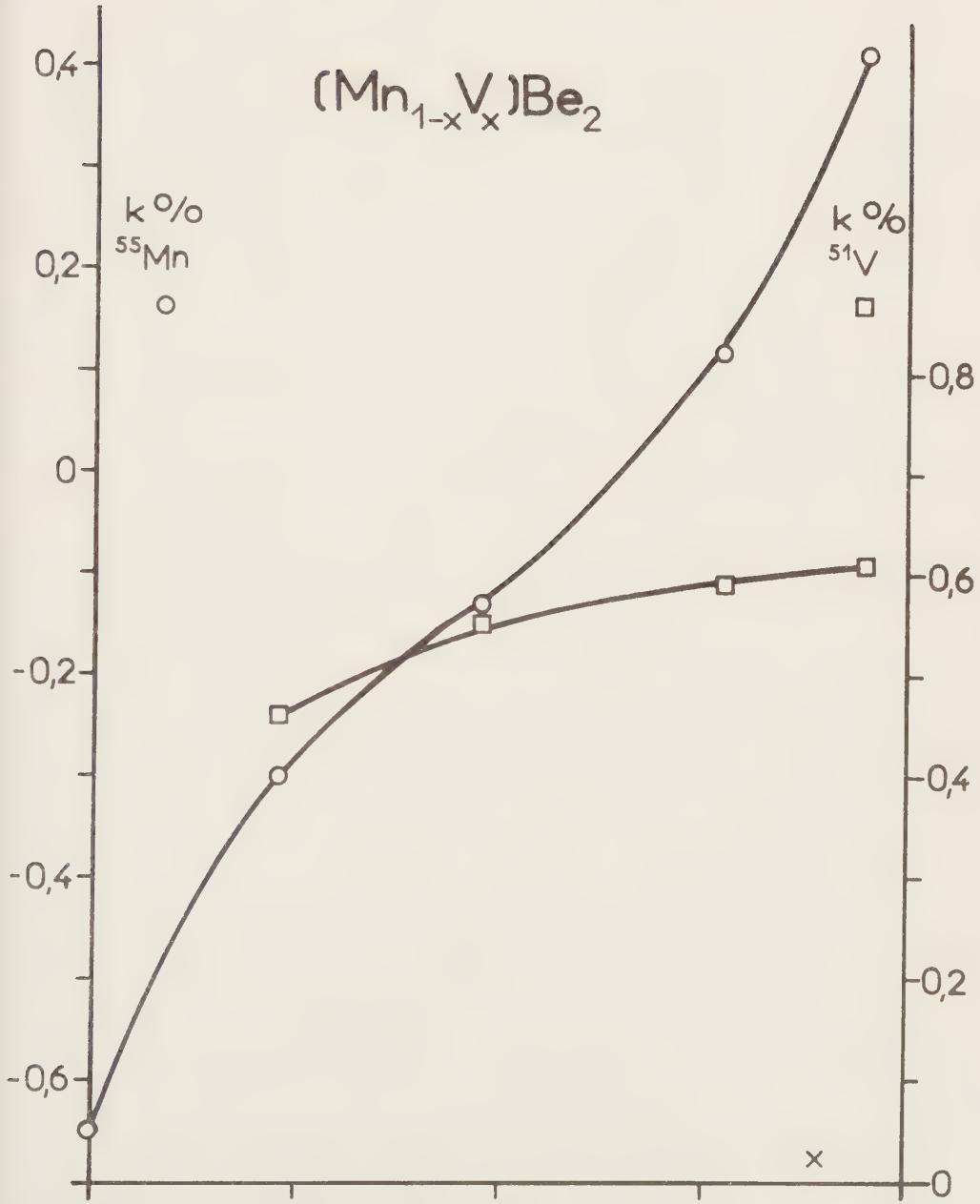

(Mn1-xVx)Be2
k %
55Mn
k %
51V
0,4
0,2
0
-0,2
-0,4
-0,6
0,8
0,6
0,4
0,2
0
x
Mn Be
0,1
0,2
0,3
0,4

Fig. IV 27

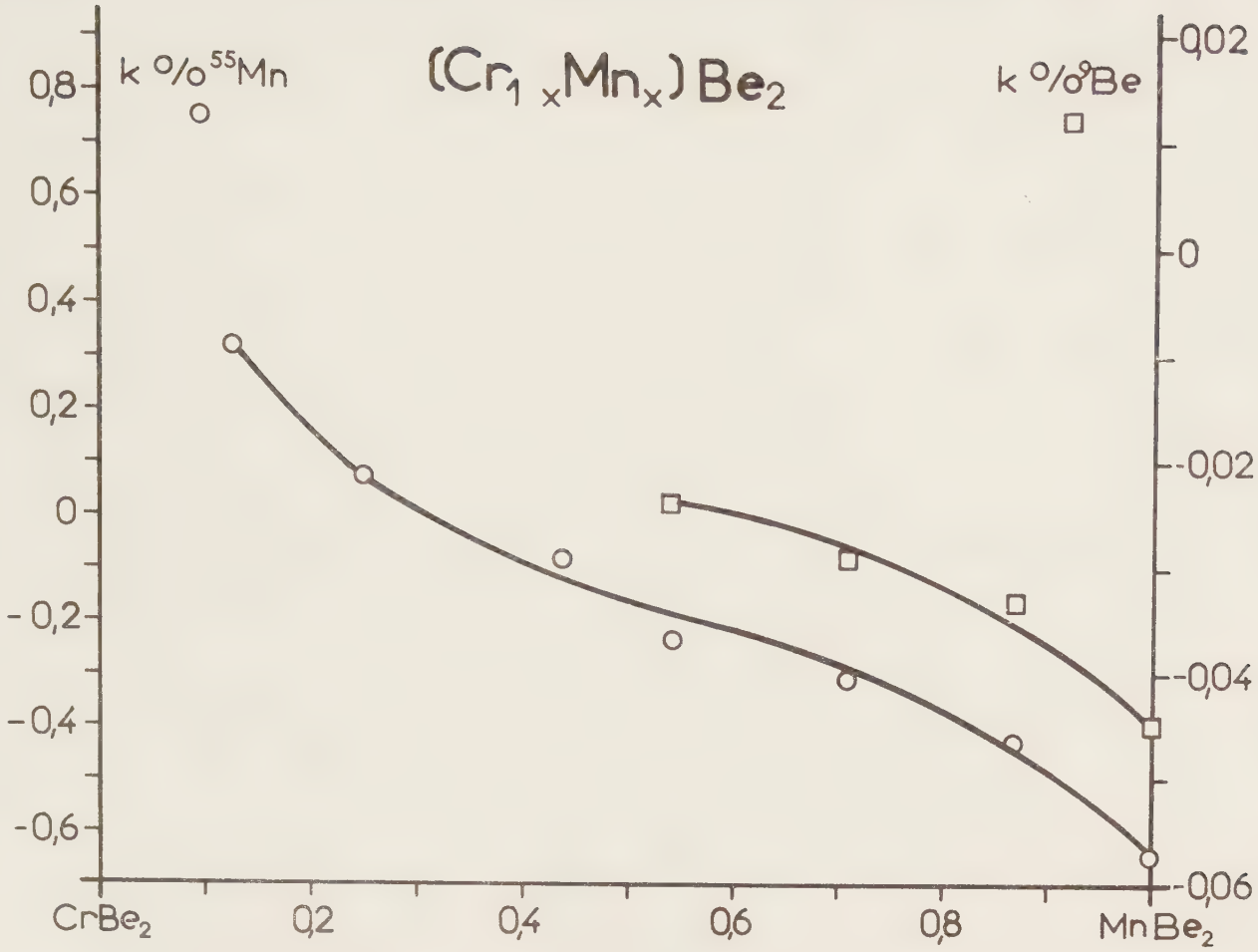

(Cr1 xMnx) Be2
k %o 55Mn
k %o 9Be
0,8
0,6
0,4
0,2
0
-0,2
-0,4
-0,6
0,02
0
-0,02
-0,04
-0,06
CrBe2
0,2
0,4
0,6
0,8
MnBe2

Fig. IV 28

| $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ x | K% $^{9}Be$ | K% $^{55}Mn$ |
|---|---|---|
| 0 | - | - |
| 0,13 | - | +0,32 |
| 0,25 | - | +0,08 |
| 0,54 | -0,024 | -0,23 |
| 0,71 | -0,029 | -0,31 |
| 0,87 | -0,033 | -0,43 |
| 1 | -0,045 | -0,65 |

Tableau XXI

5) Système $(Cr-Fe)Be_2$ et $(Mn-Fe)Be_2$

Pour ces deux systèmes, le déplacement de Knight du béryllium est négatif ; il augmente en valeur absolue lorsque la température diminue (Tableaux XXII et XXIII). Au voisinage de la température de Curie, les raies deviennent extrêmement larges et la détermination du maximum difficile.

Les figures (IV. 29) et (IV. 30) montrent la variation du déplacement de Knight en fonction de la concentration en fer.

| $(Cr_{1-x}Fe_x)Be_2$ x | 293°K | 77°K |
|---|---|---|
| 0,048 | +0,01 | |
| 0,10 | -0,013 | -0,013 |
| 0,148 | -0,016 | -0,026 |
| 0,19 | -0,021 | -0,040 |
| 0,24 | -0,017 | -0,13 |
| 0,30 | -0,055 | -0,165 |
| 0,40 | -0,080 | -0,30 |

Tableau XXII

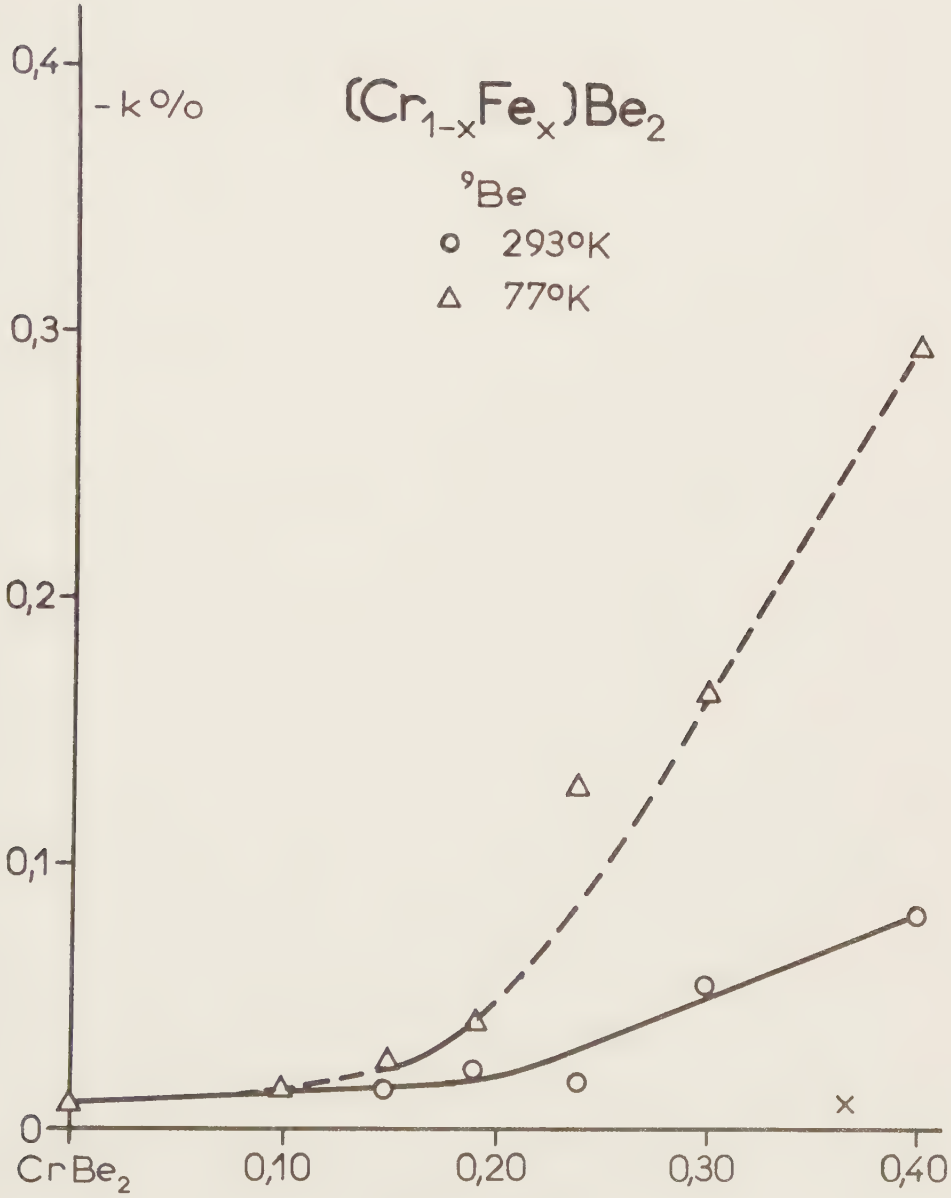



Fig. IV 29

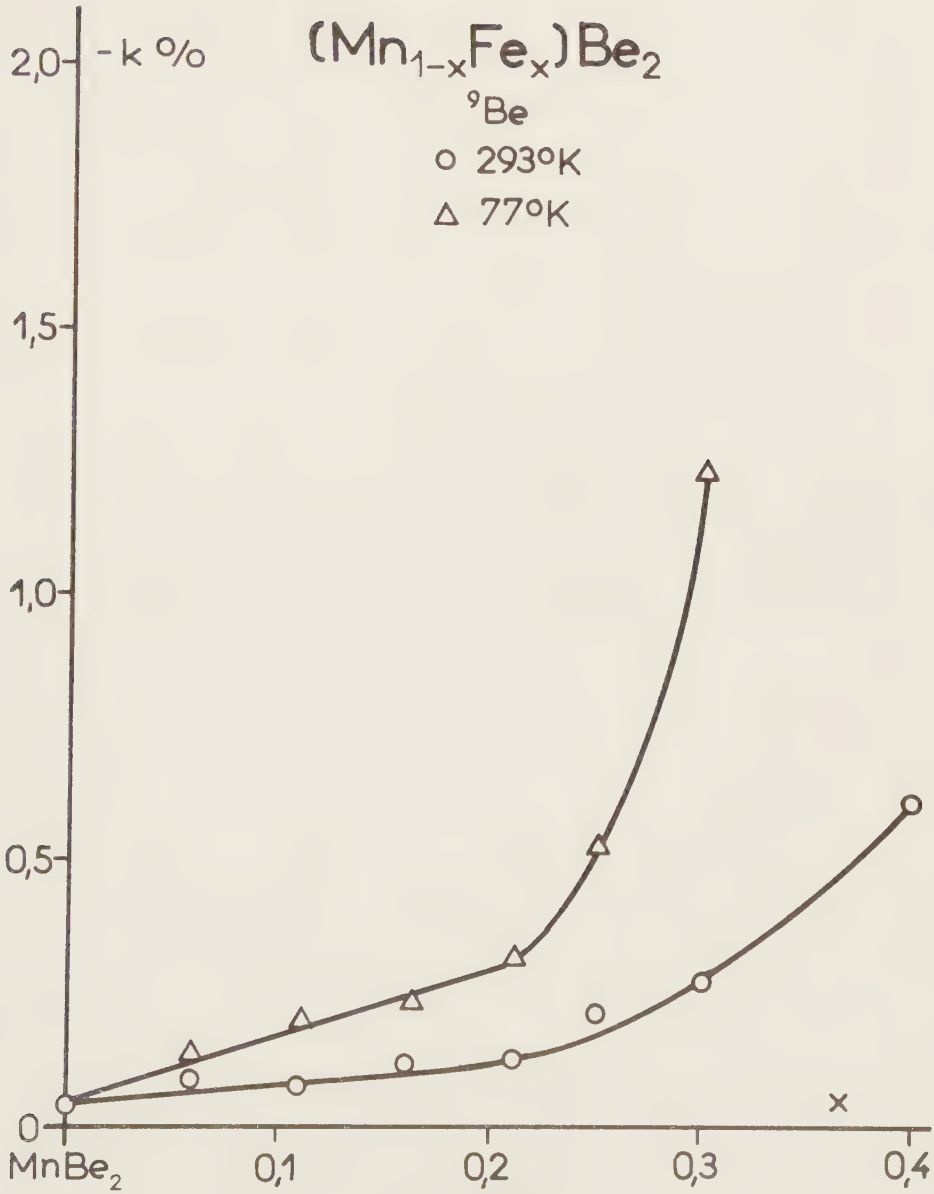



Fig.IV30

| $(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$ (x) | 293°K | 77°K |
|---|---|---|
| 0,06 | -0,095 | -0,14 |
| 0,11 | -0,077 | -0,202 |
| 0,16 | -0,117 | -0,242 |
| 0,21 | -0,124 | -0,318 |
| 0,25 | -0,213 | -0,56 |
| 0,30 | -0,275 | -1,24 |
| 0,40 | -0,618 | - |

Tableau XXIII

Au-dessus de 25% at. de fer, les échantillons sont ferromagnétiques à température ambiante, de sorte que les valeurs de $\frac{\Delta H}{H}$ que nous avons indiquées sur les tableaux XXII et XXIII n'ont plus tout à fait la même signification que le vrai déplacement de Knight, lorsqu'il s'agit d'échantillons paramagnétiques.

# CHAPITRE V

# DISCUSSION GENERALE DES RESULTATS

## A. MODELE DE BANDE RIGIDE POUR LES METAUX DE TRANSITION

L'interprétation de nos mesures de temps de relaxation spin-réseau ($T_1$) et du déplacement de Knight est basée sur le modèle de bande rigide dont nous donnons ci-dessous le principe de calcul.

Dans un métal pur, les électrons sont soumis à un potentiel de réseau périodique $V_R(r)$ tel que :

$$(-\frac{\hbar^2}{2m} - V_R(r))\phi_k(r) = E_k\phi_k(r) \qquad (V.\ 1)$$

avec $\phi_k(r) = u(r)\ e^{i\vec{k}.\vec{r}}$

$$u(k,\ r + R_\lambda) = u(k,r) \qquad (V.\ 2)$$

$R_\lambda$ étant un vecteur du réseau.

Une impureté introduit un potentiel perturbateur $V_p(r)$. Chaque électron sent alors un potentiel

$$V = V_R(r) + V_p(r) \qquad \text{tel que} \qquad (V.\ 3)$$

$$(-\frac{\nabla^2}{2m} + V)\ \psi(r) = E\psi(r) \qquad (V.\ 4)$$

Comme le potentiel $V_p(r)$ n'est pas périodique, les fonctions $\psi(r)$ ne sont plus des fonctions de Bloch. Si l'on traite $V_p(r)$ en perturbation au premier ordre, à chaque énergie non perturbée $E_k$, on fait correspondre une énergie perturbée

$$E'_k = E(k) + \langle\phi_k|V_p|\phi_k\rangle \qquad (V.\ 6)$$

$$E'_k = E_k + \Delta E_k$$

Fonction en liaison forte

$$\phi_k = \Sigma\ \frac{1}{\sqrt{N}}\ e^{ik.R_\lambda}\phi_\lambda(r) \qquad (V.\ 7)$$

Comme une impureté à l'origine crée un potentiel localisé sur elle

$V_p(r) = 0$ si r n'appartient pas à la cellule de l'impureté.

$$\Delta E_k = \frac{1}{N} \sum_{\lambda\mu} e^{ik.(R_\lambda - R_\mu)} \int \phi_\lambda(r)\ V_p(r) \phi_\mu\ dr \qquad (V.\ 8)$$

$\Delta E_k$ n'est différent de zéro que pour $\lambda = \mu = O$ , alors

$$\Delta E_k = \frac{1}{N} \langle \phi_o | V_p | \phi_o \rangle = cte \qquad (V.\ 9)$$

indépendante de k.

Pour plusieurs impuretés, on généralise l'expression en ne gardant que les termes $\lambda = \mu$.

$$\Delta E = C \langle \phi_o | V_p | \phi_o \rangle \qquad (V.10)$$

Conséquence

La structure de bande de l'alliage est identique à la structure de bande du métal pur qui sert de matrice. Elle est tout simplement décalée d'une quantité $\Delta E$. Le remplissage seul diffère selon que l'on est dans le métal pur ou dans l'alliage. (FRIEDEL 1954).

De plus, la densité d'états N(E) est uniquement fonction de la concentration électronique et son profit est donné par l'étude d'une suite d'alliages de différentes concentrations électroniques.

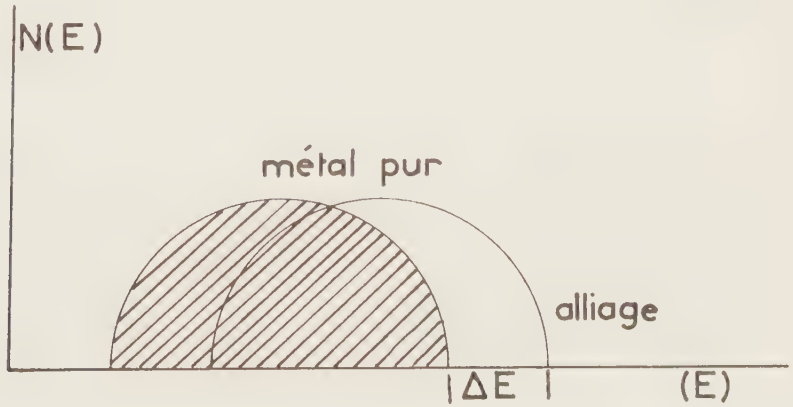



Fig ( V.1)

Dans notre étude, N(E) est proportionnelle à $(T_1T)^{-1/2}$ et nous suivons la variation de $(T_1T)^{-1/2}$ dans les alliages $(M_{1-x}M'_x)Be_2$.

B. TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Le taux de relaxation $1/T_1$ est proportionnel à la probabilité de transition W donnée par l'équation (I. 22).

Si les électrons responsables de la relaxation sont des électrons de conduction, le produit $(T_1T)$ est indépendant de la température. Les résultats expérimentaux sur les systèmes $(V\text{-}Cr)Be_2$, $(V\text{-}Mn)Be_2$ , $(Cr\text{-}Mn)Be_2$ montrent que cette quantité est bien constante. Dans le cas du système $(Ti\text{-}Cu)Be_2$ non seulement le produit $(T_1T)$ pour le cuivre reste approximativement constant, mais aussi le rapport $T_1(^{63}Cu)/T_1(^{65}Cu)$ est dans le rapport des carrés des $\gamma_n$ (rapport gyromagnétique des isotopes). Ce rapport est égal à 1,15 et les valeurs expérimentales sont en assez bon accord avec le rapport théorique (Tableau V). Seul l'échantillon $(Ti_{0,14}Cu_{0,86})Be_2$ pour lequel l'erreur sur le temps de relaxation du cuivre 65 est supérieure à 10% s'en écarte de façon significative.

a. Système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$

Les mesures de chaleur spécifique électronique permettent d'atteindre directement la densité d'état au niveau de Fermi.

$$N_F(E) = \frac{1}{3}\pi^2 K_B^2$$

Les valeurs de N(E) pour les métaux de transition et leurs alliages sont généralement plus élevées que celles des métaux simples. L'étude que nous allons faire à partir de maintenant porte essentiellement sur le système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$. Nous avons sur ce dernier le maximum de renseignements.

- temps de relaxation spin-réseau du béryllium
- temps de relaxation spin-réseau du manganèse
- susceptibilité
- chaleur spécifique électronique.

Nous avons représenté sur la figure (V. 2) $T_1T)^{-1/2}$ et N(E) (KUENTZLER 1971) en fonction de la concentration en manganèse et sur la figure (V. 3) $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la susceptibilité molaire $\chi_M^C$ (DOMNGANG et al (1971).

N(E) et $(T_1T)^{-1/2}$ varient de façon semblable. La similitude des deux courbes est la preuve que la variation de $(T_1T)$ est une conséquence de la variation de N(E). Les interactions provenant du caractère "d" des électrons au niveau de Fermi jouent un rôle important dans la relaxation spin-réseau, en particulier dans la région riche en manganèse où N(E) est très grand.

Si l'on pose

$$N_F(E) = N_s(E) + N_d(E) \qquad \text{(V. 12)}$$

$N_s(E)$ et $N_d(E)$ étant respectivement les densités d'état relative à la bande "s" et "d" et

$$\rho = \frac{N_s(E)}{N_d(E)}$$

en négligeant les termes d'interaction (s-d), on aura pour le noyau de métal de transition

$$(M) \quad (T_1T)^{-1} = \left[C_s\rho^2 + C_d(1-\rho)^2\right] N_F^2(E) \qquad \text{(V. 13)}$$

(BUTTERWORTH 1964)

et pour le béryllium

$$(Be) \quad (T_1T)^{-1} = \left[C'_s\rho^2 + C'_d(1-\rho)^2\right] N_F^2(E) \qquad \text{(V. 14)}$$

Pour les métaux de transition, la bande "4s" est une bande plate ; elle est beaucoup moins sensible aux fluctuations de l'énergie de Fermi que la bande "3d" qui est une bande étroite. $C_s$ et $N_s(E)$ sont donc pratiquement des constantes, indépendantes de la composition de l'alliage. Si on fait de plus l'hypothèse $C_d$ = cte, on aboutit à un modèle de bande rigide pour lequel la configuration des états à la surface de Fermi est indépendante de la composition des alliages.

La relation (V. 13) est une relation parabolique simple comme le montre les figures (V. 14) et (V. 5).

$C_s$ est unique, alors que $C_d$ contient trois contributions :

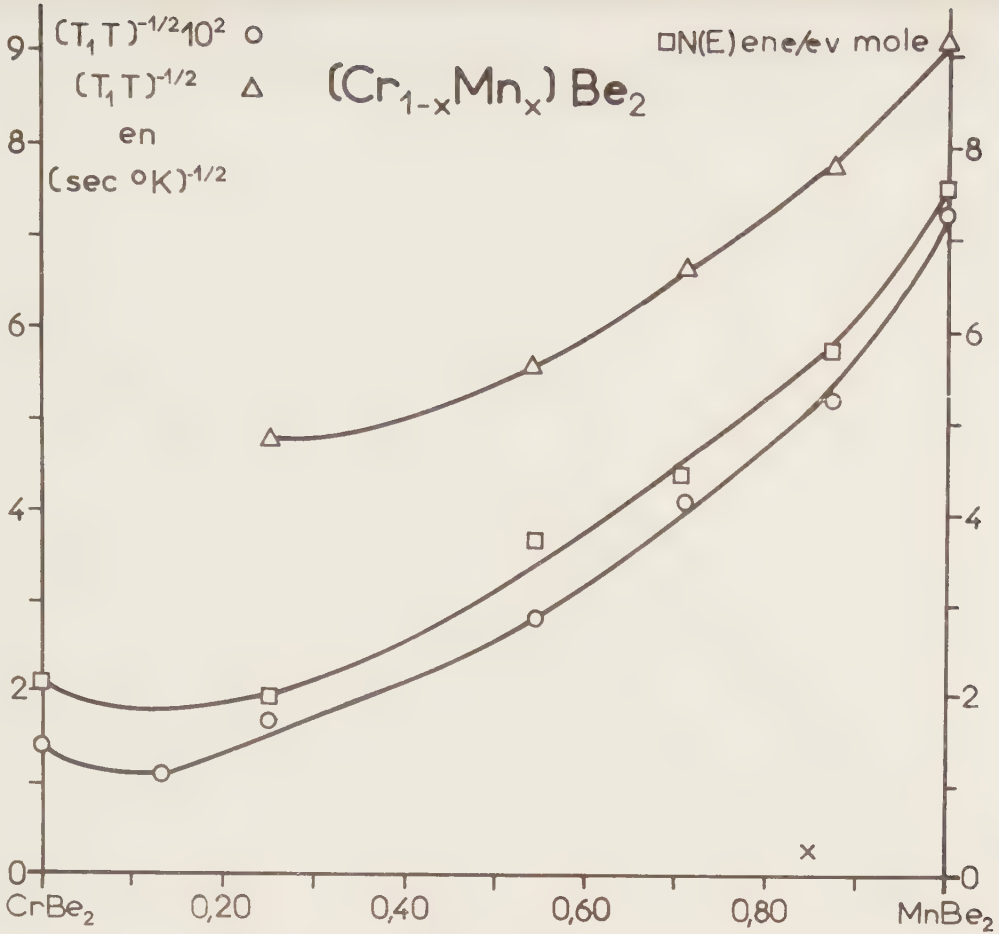

$(T_1T)^{-1/2}10^2$ o
$(T_1T)^{-1/2}$ Δ
en
$(sec\ ^oK)^{-1/2}$
$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
□N(E) ene/ev mole
9
8
6
4
2
0
0,20
0,40
0,60
0,80
$CrBe_2$
$MnBe_2$
x

Fig. V 2

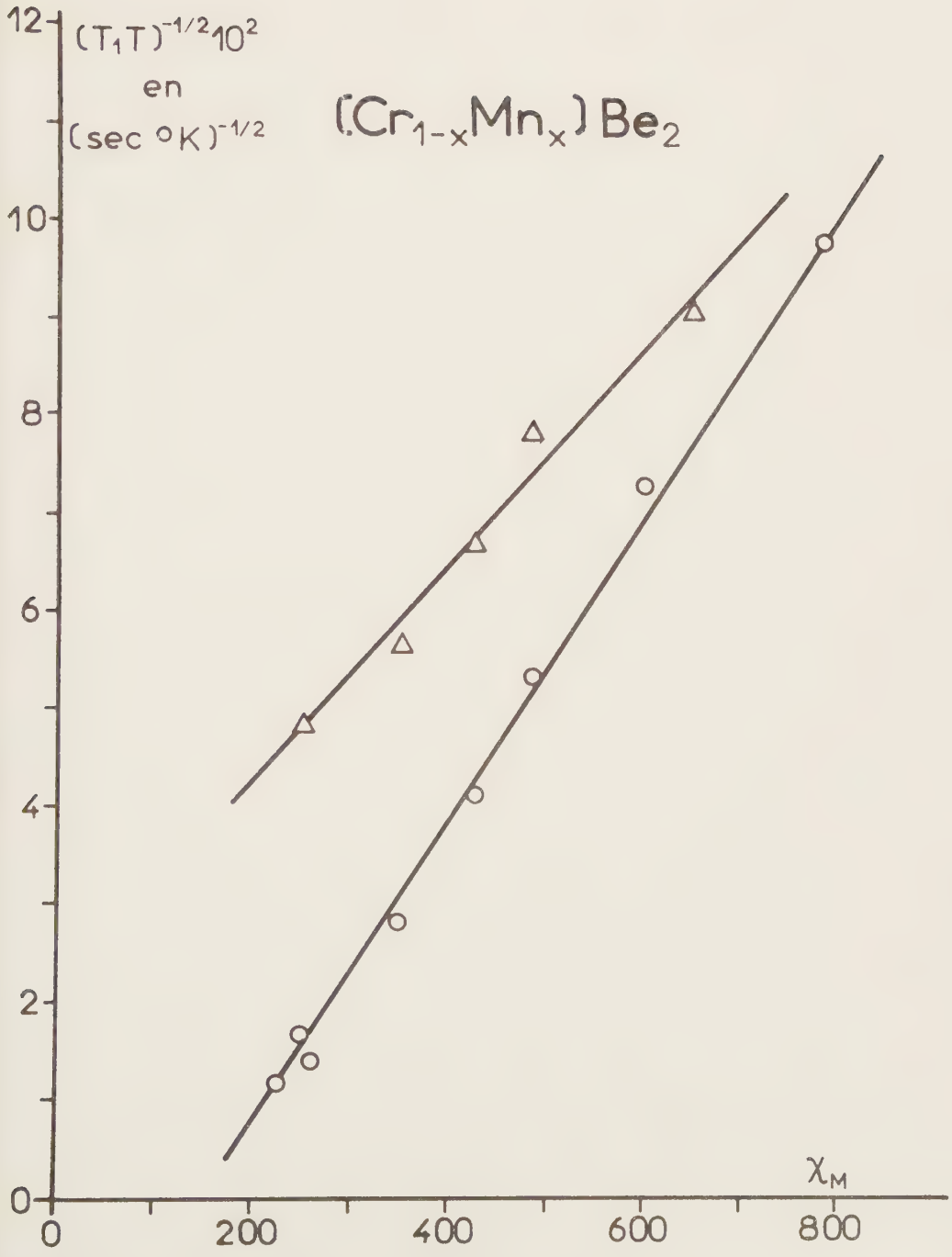

$(T_1T)^{-1/2}10^2$
en
$(sec\ ^oK)^{-1/2}$
$[Cr_{1-x}Mn_x]Be_2$
12
10
8
6
4
2
0
0
200
400
600
800
$\chi_M$

Fig.V3

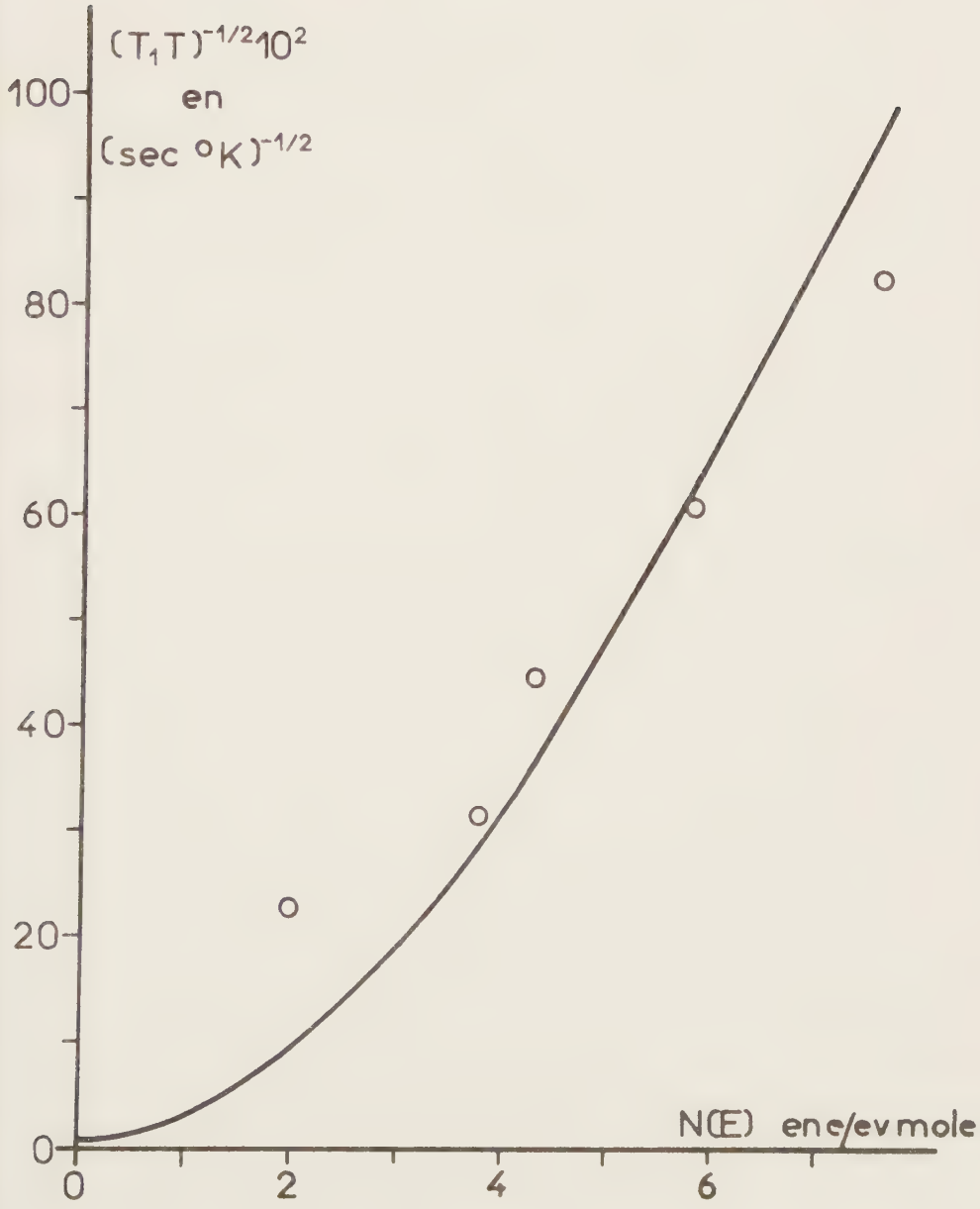



Fig.V4

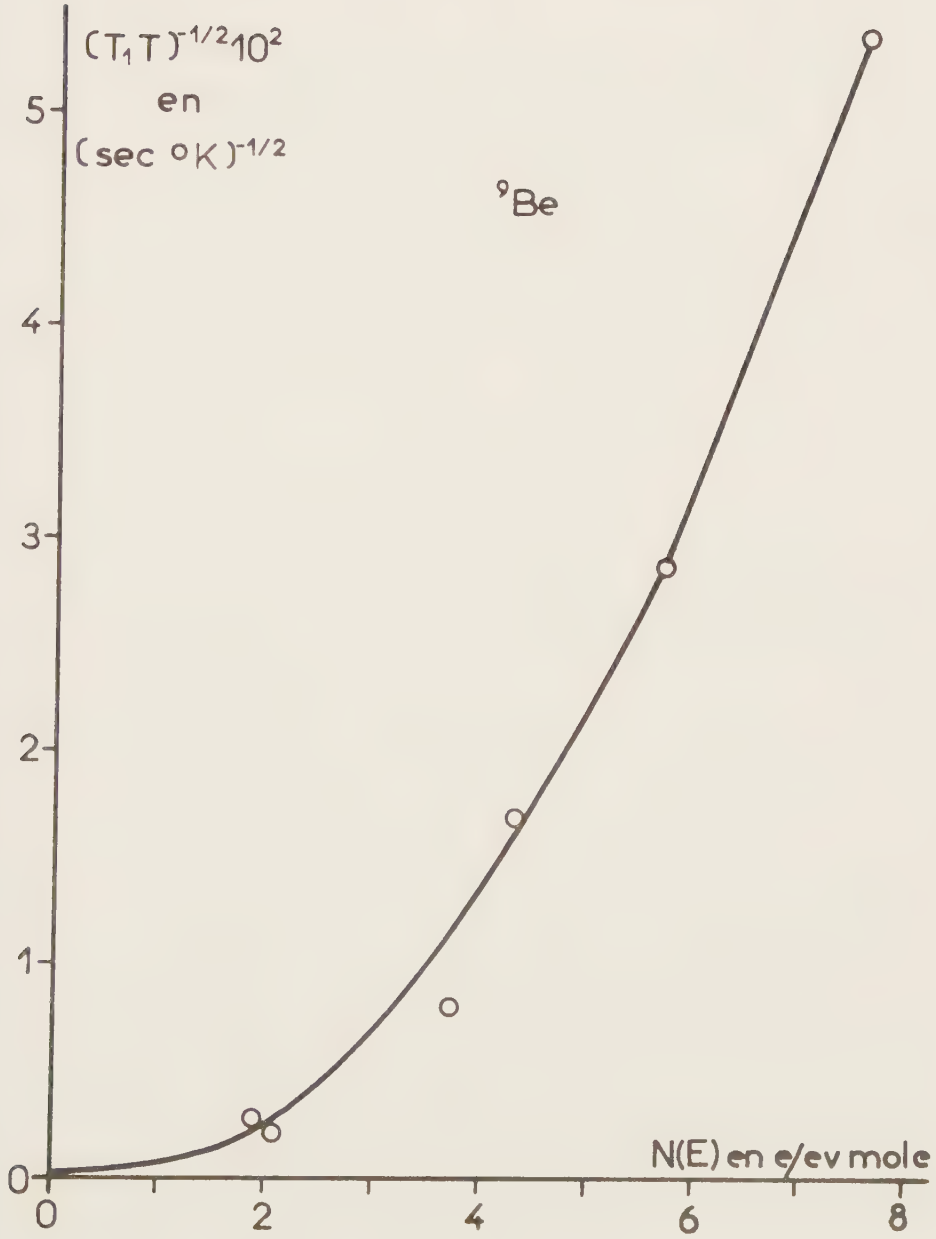



Fig. V 5

- le terme de polarisation des couches internes (I. 22)
- le terme orbital (I. 23)
- le terme dipolaire qui est égal au 1/25 du terme orbital.

Densité de probabilité des électrons "s"

La valeur expérimentale de $C_s \rho^2 N^2(E)$ permet de déterminer la densité de probabilité des électrons "s" à la surface de Fermi. Nous avons arbitrairement pris $N_s(E)$ égal au dizième de la plus petite valeur de N(E) de nos échantillons.

La densité de probabilité $<|\psi(0)|^2>$ est déterminée à partir de la relation

$$C_s = \pi h^2 k_B^2 e^2 n^2 \left(\frac{8\pi}{3}<|\psi(0)|^2>\right)^2 \qquad \text{(V. 15)}$$

Nous trouvons

$$<|\psi(0)|^2> = 2{,}01\ 10^{25}\ cm^{-3}$$

Cette valeur de $<|\psi(0)|^2>$ est supérieure à la valeur théorique de $1{,}48\ 10^{25}\ cm^{-3}$ obtenue par WATSON (1960) à partir des fonctions d'onde 4s de la configuration $3d^2 4s^2$ de l'atome libre de vanadium.

Remarques sur le coefficient $C_d$

Nous avons vu que $C_d$ est la somme de trois termes. On peut écrire

$$C_d = R_{cp}.p + R_{orb} q + \frac{1}{25} R_{orb}\, q$$

Dans le cas des alliages entre métaux de transition, la structure cristallographique est cubique. Les coefficients de réduction p et q sont fonction d'un seul paramètre x qui caractérise le poids relatif de la représentation $\Gamma_5$ à la surface de Fermi. Nos échantillons cristallisent dans une structure hexagonale de groupe de symétrie $D_{6h}$ produit direct de $D_{3h} \times I$. Les éléments non nuls de l'équation (I. 18) provenant du terme d'interaction hyperfin contiennent des fonctions de type "s", l = 0, qui se transforment comme la représentation $A_1'$ de $D_{3h}$, et cinq fonctions de type "d", l = 2, qui forment

les bases des représentations irréductibles $A_1'$ et E". Les coefficients de réduction p et q deviennent des fonctions à deux paramètres x et y (NARATH 1967). Les contributions orbitales et dipolaires sont anisotropes.

- Il existe un terme d'interférence $R_{s-d}$, proportionnel aux champs hyperfins $H_{hf}(s) \times H_{hf}(d)$. Comme $H_{hf}(s)$ et $H_{hf}(d)$ sont de signe contraire, ce terme est négatif.

- Les contributions "d" et orbitales ne sont identiques à celles obtenues dans le cas des alliages à symétrie cubique que pour certaines valeurs de x et y. On a alors p = 0,2 et q = 0,4.

L'accord entre la valeur expérimentale et la valeur calculée de $C_d$ peut toujours s'obtenir en ajustant p et q.

b. Système $(Cr-Fe)Be_2$ et $(Mn-Fe)Be_2$

Contrairement aux paramagnétiques constants que nous venons d'étudier, ces deux systèmes sont caractérisés par le produit $(T_1T)$ dépendant de la température. Le taux de relaxation $\frac{1}{T_1}$ est composé de deux termes : un terme de KORRINGA (1950) $\frac{1}{T_1}$ et un autre terme, $\frac{1}{T_1}$ , que nous attribuons à la présence d'impureté magnétique

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{Kor} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{imp} \qquad \text{(V. 16)}$$

Lorsque la température s'approche de la température de Curie, l'interaction entre les noyaux magnétiques et les électrons de conduction devient de plus en plus fort et le temps de relaxation spin-réseau du béryllium devient de plus en plus court.

Le calcul théorique du temps de relaxation en présence de moment magnétique dans les alliages métalliques a été fait par GIOVANNINI et HEEGER (1969) et indépendamment par FRADIN (1969) dans le cas d'alliages de terres rares.

Pour de faibles concentrations en fer, les temps de relaxation spin-réseau du béryllium sont bien représentés par la relation

$$\frac{1}{T_1T} = A + \frac{B}{T} \qquad \text{(V. 17) S. DOMNGANG (1971)}$$

Cette relation est semblable à celle établie par GIOVANNINI et

col. (1969) ; la contribution de l'impureté magnétique à la relaxation étant donnée par

$$\frac{1}{T_1}_{\text{impureté}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{Kor}} \left[ \frac{6}{\pi} \frac{J}{E_F} \frac{J}{g\mu_B H} \langle s_z \rangle c\ Z \right] \qquad \text{(V. 18)}$$

c est la concentration de l'impureté
Z le nombre d'électrons par atome
$E_F$ l'énergie de Fermi
H le champ appliqué
J l'intégrale d'échange sd

L'interaction entre le béryllium et l'impureté est une interaction d'échange indirect par l'intermédiaire des électrons de conduction. L'énergie ne pouvant être conservée lors d'un processus de renversement de spins entre le noyau et l'impureté, l'impureté est d'abord excitée virtuellement, puis relaxée aux électrons de conduction.

Les valeurs de A du système (Cr-Fe)Be (Tableau XXIV) augmentent avec la concentration en Fer ; par contre, celles du système $(Mn\text{-}Fe)Be_2$ (Tableau XXV) passent par un maximum à environ 0,06 % at. de fer.

Les coefficients B sont plus grands dans le système $(Mn\text{-}Fe)Be_2$. Le manganèse semble renforcer plus que le chrome la polarisation des électrons de conduction par le fer.

| $Cr_{1-x}Fe_xBe_2$ x | A $(sec\ °K)^{-1}$ | B $sec^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0,048 | $1,84\ 10^{-4}$ | 0 |
| 0,10 | $1,88\ 10^{-4}$ | $7\ 10^{-4}$ |
| 0,148 | $2,525\ 10^{-4}$ | $1,69\ 10^{-2}$ |
| 0,19 | $2,06\ 10^{-4}$ | $3,05\ 10^{-2}$ |
| 0,24 | $3,87\ 10^{-4}$ | $8,83\ 10^{-2}$ |

Tableau XXIV

| $(Mn_{1-x}Fe_x)Be_2$ x | A $(sec\ °K)^{-1}$ | B $(sec^{-1})$ |
|---|---|---|
| 0,06 | $6,33\ 10^{-3}$ | 0,09 |
| 0,1 | $7,7\ 10^{-4}$ | 1,6 |
| 0,135 | $4,0\ 10^{-5}$ | 2,17 |
| 0,16 | $-3\ 10^{-3}$ | 3,94 |
| 0,21 | $1,16\ 10^{-4}$ | 2,96 |
| 0,25 | | |

Tableau XXV

c) Temps de relaxation spin-réseau et profil de la densité d'état

L'un des avantages des bérylliures étudiés est que l'on observe toujours, sauf quand les échantillons deviennent ferromagnétiques, le signal du béryllium. Quant au métal de transition, soit le rapport signal sur bruit est trop faible, soit le temps de relaxation spin-spin est trop court, ce qui empêche de mesurer $T_1$.

Nous avons montré que la variation de $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la composition est la même pour le béryllium et le métal de transition. Le profil de la densité d'état est donné par la variation de $(T_1T)^{-1/2}$ du béryllium ou du métal de transition. Sur la figure (V. 6), nous avons porté en fonction de la concentration électronique $(\frac{e}{a})$ des éléments de transition les valeurs de la chaleur spécifique électronique des alliages binaires $(M_{1-x}M'_x)$ (C.H. CHENG et al. 1960) et la quantité $(T_1T)^{-1/2}$ du noyau béryllium.

On constate que :

- l'allure générale des deux courbes est la même
- il existe un minimum autour de $(Cr_{0,87}Mn_{0,13})Be_2$ comparable au minimum sur le chrome.
- la première région de grande densité d'état se situe entre $TiBe_2$ et $VBe_2$ ; la seconde région se trouve au-delà de

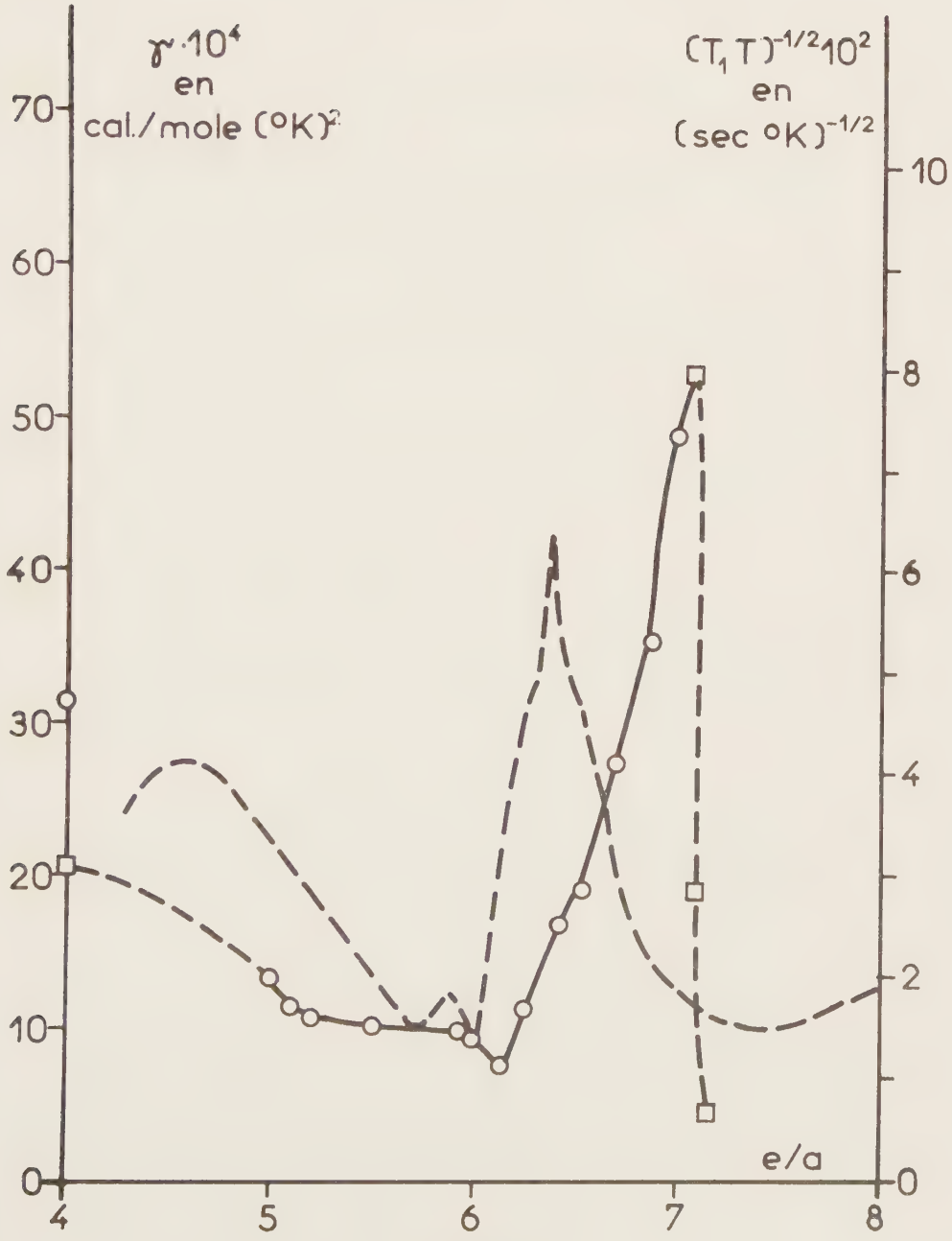

γ·10⁴
en
cal./mole (°K)²
(T₁T)^-1/2 10²
en
(sec °K)^-1/2
70
60
50
40
30
20
10
0
10
8
6
4
2
0
4
5
6
7
8
e/a

Fig. V 6

$\frac{e}{a} = 7$ pour les bérylliures, alors qu'elle est comprise entre $4,6 < \frac{e}{a} < 4,8$ pour les alliages binaires (M-M').

Remarques

- Pour le système $(Mn\text{-}Fe)Be_2$ , $\frac{e}{a} > 7$ et pour $TiBe_2$ les points portés sur la figure représentent

$$\sqrt{A} = \left(\frac{1}{T_1 T} - \frac{B}{T}\right)^{1/2}$$

- Les valeurs de $(T_1T)^{-1/2}$ des systèmes $(Cr\text{-}Mn)Be_2$, $(V\text{-}Mn)Be_2$ et $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ ne coincident pas lorsqu'on considère la même valeur de $\frac{e}{a}$.

- Dans les résultats expérimentaux, nous avons montré qu'il y a transfert d'une partie des électrons du béryllium dans la bande d, de sorte qu'il faudrait en tenir compte pour la détermination de la concentration électronique $(\frac{e}{a})$ des bérylliures.

C. DEPLACEMENT DE KNIGHT

La théorie simple, (KNIGHT 1956), prévoit que le déplacement de Knight provient des interactions entre le moment magnétique nucléaire et le champ produit par le moment de spins des électrons de conduction. D'après cette théorie

$$K = \frac{8\pi}{3} \chi_P \Omega \langle |\psi(o)|^2 \rangle_{E_F} \qquad (V.\ 19)$$

Comme la susceptibilité de Pauli $\chi_P$ est positive et indépendante de la température, on s'attend en général à ce que le déplacement de Knight soit aussi positif et indépendant de la température. Pour la plupart des métaux normaux, il en est ainsi.

Les bérylliures que nous avons étudiés ont un comportement différent de ce que prévoit la théorie simple. Le béryllium qui n'est pas un métal de transition a un déplacement de Knight négatif dans presque tous nos échantillons. B.T. MATTHIAS 1958, W.E. BLUMBERG et col. 1960, E.D. JONES et col. 1969, SAJI et col. 1960, ont déjà observé des déplacements de Knight négatifs sur des sites non magnétiques.

Pour rendre compte de nos résultats, on peut émettre l'hypothèse suivante :

La bande de conduction est formée principalement à partir des fonctions d'onde 4s et 4p ; elle recouvre une bande étroite formée à partir des fonctions d'onde 3d. Le niveau de Fermi coupe ces deux bandes.

Les fonctions d'onde 1s et 2s appartenant au béryllium forment une bande étroite située très en-dessous du niveau de Fermi, alors que les fonctions d'onde 2p forment une bande qui recouvre les bandes 4s et 3d du métal de transition.

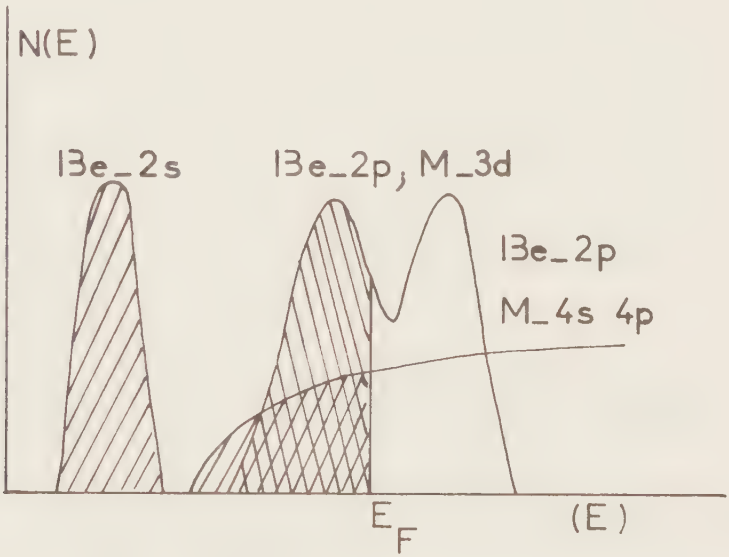



Fig. (V.7)

C'est presque le modèle à deux bandes auquel nous avons abouti en étudiant la relaxation spin-réseau. Ce modèle rend compte de nos résultats de la façon suivante :

La susceptibilité de spin des électrons de conduction s'exprime comme une susceptibilité de bande "s" et de bande "d"

$$\chi_{spin} = \chi_s + \chi_d \qquad (V.\ 20)$$

Comme il n'y a pas d'interaction type de contact pour les électrons "d", la contribution des électrons "d" au déplacement de Knight ne peut provenir que de la polarisation des couches internes (HEINE et col., WATSON). Cette contribution est négative.

Les électrons 2s appartenant au béryllium forment une bande très étroite située en-dessous du niveau de Fermi. Cette bande devrait être pleine et ne donner aucune contribution au déplacement de Knight du béryllium. Comme les fonctions d'onde 2p du béryllium recouvrent les fonctions d'ondes 3d du métal de transition, toute polarisation par les électrons 3d représente une polarisation partielle par les électrons 2p. Les électrons "2p" n'ont pas d'interaction de contact. Le déplacement de Knight négatif du béryllium s'explique par une polarisation des couches internes par interaction d'échange intra-atomique (s-p) et par des interactions interatomiques.

Analyse du déplacement de Knight

Nous utilisons la même méthode que celle décrite par Clogston et col. (1962). Le déplacement de Knight du noyau de métal de transition et du béryllium peut s'écrire

$$K = K_s + K_d + K_{orb} \qquad (V.\ 21)$$

$$K(M) = a\chi_s + b\chi_d + c\chi_{orb} \qquad (V.\ 22)$$

$$K(Be) = a'\chi_s + b'\chi_d + c'\chi_{orb} \qquad (V.\ 23)$$

a, b, c ; a', b', c' sont des constantes de proportionalité que nous considérons comme indépendantes de la température et de la composition des alliages.

Lorsque le déplacement de Knight est fonction de la température, la pente de K en fonction de la susceptibilité $\chi$, permet de déterminer b et b'.

Si on pose

$$\chi_s + \chi_d = \chi_{spin}$$

et si la proportion du caractère "s" est $\eta$

$$\chi_s = \eta \chi_{spin}$$

$$\chi_d = (1-\eta)\chi_{spin}$$

et

$$K_{spin} = K_s + K_d = \left(a\eta + b(1-\eta)\right) \chi_{spin}$$

$$K_{spin} = \beta \chi_{spin}$$

avec $\beta = a\eta + (1-\eta)b.$

Dans le cas où le caractère "d" est prépondérant et la polarisation des couches internes importante, $\beta$ est négatif.

Noyau de transition

$$K(M) = K_{spin} + K_{orb} = \beta \chi_{spin} + C\, \chi_{orb} \qquad (V.\ 24)$$

la valeur de C est estimée à partir de la relation suivante

$$C = \frac{2}{N}\ \zeta \langle r^{-3} \rangle_{atome}$$

obtenue dans l'approximation des liaisons fortes.

N est le nombre d'Avogadro.

$$\zeta = \frac{\langle r^{-3} \rangle_{métal}}{\langle r^{-3} \rangle_{atome}}$$

Noyau béryllium

Si l'on suppose que la susceptibilité orbitale est associée aux électrons 3d, C' = 0

$$K(Be) = a'\chi_s + b'\chi_d \qquad (V.\ 25$$

Remarque

Les déplacements de Knight du noyau de métal de transition et du noyau béryllium sont fonctions linéaires de la suscep-

tibilité ; ils doivent être fonction linéaire l'un de l'autre.

Nous avons porté sur la figure V. 8 le déplacement de Knight du manganèse en fonction de celui du béryllium et sur la figure V. 8', le déplacement de Knight du manganèse et du vanadium en fonction de celui du béryllium $(V\text{-}Mn)Be_2$

a. Système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$

La susceptibilité de spin est déduite des mesures de chaleur spécifique électronique à basse température. Lorsqu'il n'y a pas d'effet d'augmentation par interaction d'échange entre les électrons 3d

$$\chi^{o}_{spin} = 5{,}74\ 10^{-4}\ ,$$

où $\gamma$ est exprimé en cal/mole.

Lorsque cet effet existe

$\chi_{spin} = \varepsilon \chi^{o}_{spin}$ où $\varepsilon$ est le coefficient défini au chapitre I.

1) Détermination de $\beta$ et c

Une estimation grossière de la susceptibilité orbitale consiste à soustraire de la susceptibilité molaire à température ambiante, la susceptibilité de spin $(\chi^{o}_{spin})$

$$\chi_{orb} = \chi_{mesurée} - \chi_{spin}$$

Si l'on exprime la susceptibilité en uem/mole et $\langle r^{-3} \rangle$ en unité atomique,

$$C = 22{,}6\ \zeta \langle r^{-3} \rangle$$

Pour le manganèse

$\langle r^{-3} \rangle = 3{,}4$ UA (ABRAGAM et col. 1955)

$\zeta = 0{,}7$

et C = 55 uem/mole.

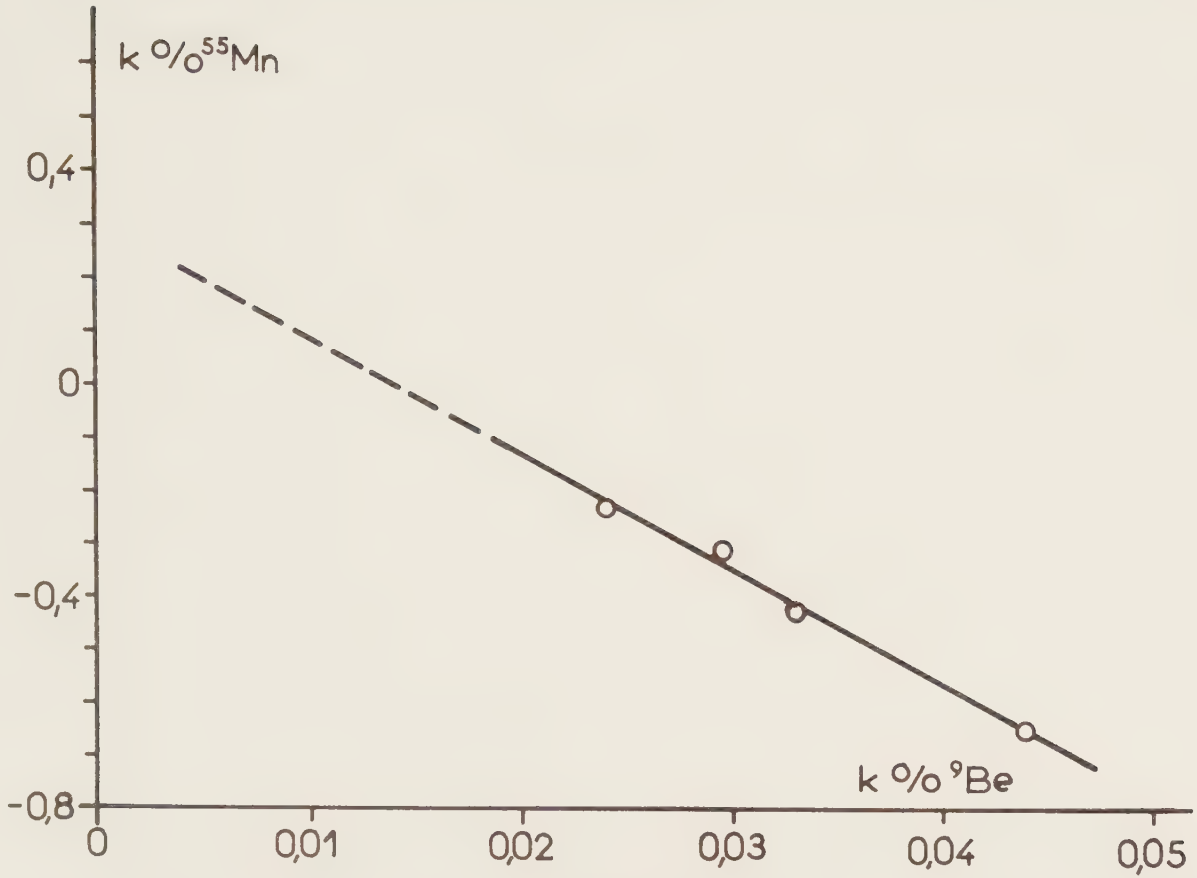



Fig. V 8

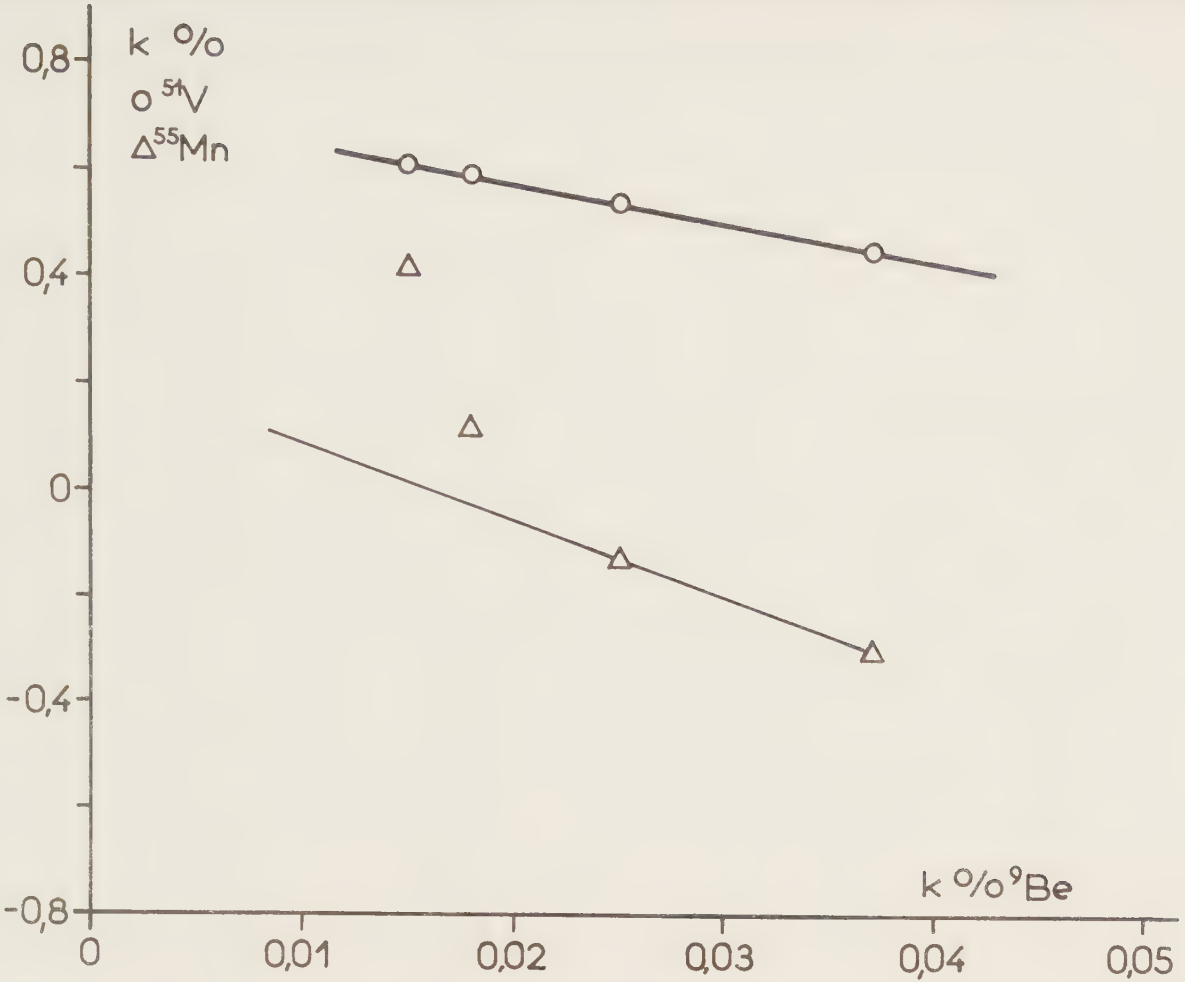



Fig. V 8'

1er cas : $\varepsilon = 1$ $MnBe_2$

$$\chi_{spin} = 245\ 10^{-6} \text{ uem/mole}$$

$$\chi_{mesurée} = 590\ 10^{-6} \text{ uem/mole}$$

$$\chi_{orb} = 345\ 10^{-6} \text{ uem/mole}$$

d'où

$$k_{orb} = c\chi_{orb} = 1,9\%$$

$$k_{spin} = k_{mesurée} - k_{orb} = -2,55\%$$

$$\beta = -104$$

2ème cas : $\varepsilon = 2,4$

Cette valeur du coefficient d'augmentation par échange rend la susceptibilité orbitale nulle.
D'où

$$\chi_{spin} = 590 \text{ uem/mole}$$

$$K_{spin} = -0,65\%$$

et $\beta = -11$ uem/mole.

2) Détermination expérimentale de b et b'

Sur la figure (V. 9), nous avons porté les déplacements de Knight du manganèse et du béryllium en fonction de la susceptibilité, pour différentes concentrations x en manganèse. De la pente des droites obtenues, on trouve

$$b = -14,5 \text{ uem/mole}$$

$$\text{et } b' = -0,7 \text{ uem/mole.}$$

Cette valeur expérimentale de b montre, que la valeur de $\varepsilon$ est plus proche de 2,4 que de 1, surtout dans la région riche en manganèse où la densité d'état $n_d(E)$ est très grande.

Récapitulation

$$K(Mn) = a\chi_s + b\chi_d + c\chi_{orb}$$

$a \simeq 280$ uem/mole $\qquad H_{hfs} \simeq 3,2\ 10^6$ Oe

$b = -14,5$ uem/mole $\qquad H_{hfd} \simeq 162$ kOe

(soit 81 KOe par spin d'électron 3d)

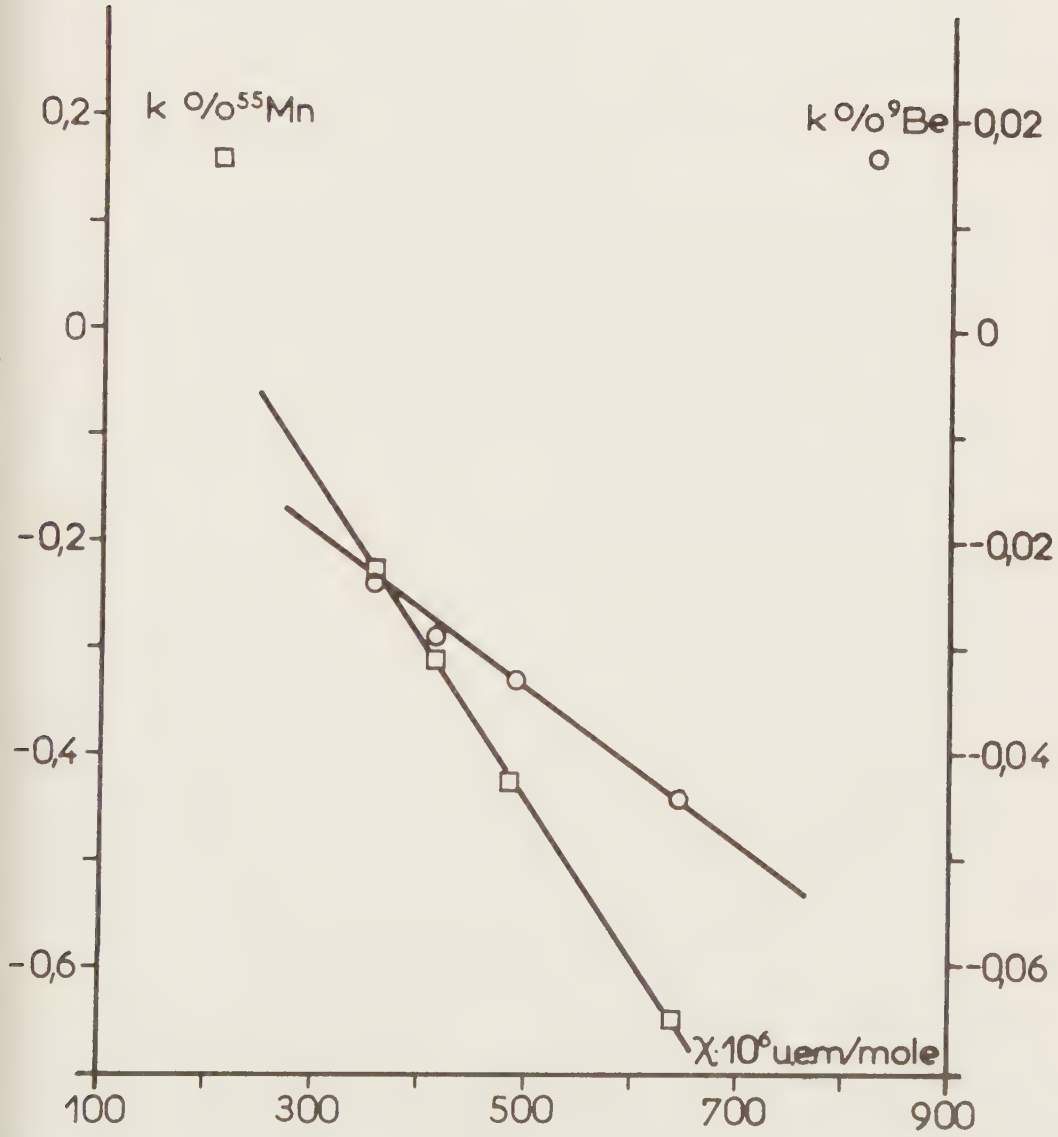

k %/o 55Mn
k %/o 9Be
0,2
0
-0,2
-0,4
-0,6
0,02
0
-0,02
-0,04
-0,06
χ.10⁶ uem/mole
100
300
500
700
900

Fig.V 9

$c = 55$ uem/mole

$K(Be) = a'\chi_s + b'\chi_d$

$b' = -0,7$ uem/mole $\qquad H_{hfp} = -7,8$ Koe

3) Séparation des différentes contributions à la susceptibilité et au déplacement de Knight

Les figures (V. 10) et (V. 11) représentent les différentes contributions au déplacement de Knight et à la susceptibilité. Elles montrent que la décroissance du déplacement de Knight en valeur absolue entre $MnBe_2$ et $Mn_{0,25}Cr_{0,75}Be_2$, est due principalement à la diminution du terme "d" qui correspond à la diminution de la densité d'état "d" au niveau de Fermi.

Entre $Mn_{0,25}Cr_{0,75}Be_2$ et $CrBe_2$, le terme orbital et le terme "s" compensent complètement le terme "d" ; le déplacement devient alors positif.

b. Système $(V-Cr)Be_2$

Nous n'avons ni les mesures de chaleur spécifique électronique, ni celles de la susceptibilité sur ce système. On peut cependant constater que l'allure de variation du déplacement de Knight sur le vanadium est différente de celle de la quantité $(T_1T)^{-1/2}$ qui est proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi. Ce n'est donc pas la densité d'état qui contrôle le déplacement de Knight. La croissance initiale du déplacement de Knight (faible concentration en chrome) est due principalement comme dans le cas des alliages (V-Cr) (BUTTERWORTH 196') à la décroissance du terme négatif $K'_d$ conséquence de la décroissance de la densité d'états $n_d(E)$ au niveau de Fermi.

1) Comparaison avec les alliages désordonnés

Dans les systèmes binaires vanadium-métal de transition, on constate une similitude de la variation du déplacement de Knight en fonction de la concentration de l'élément de transition.

En particulier, le maximum de déplacement de Knight observé pour la concentration électronique, $y = \frac{e}{a} = 5,6$ e/at, dans presque tous les alliages. Il n'y a que la pente initiale qui varie d'un

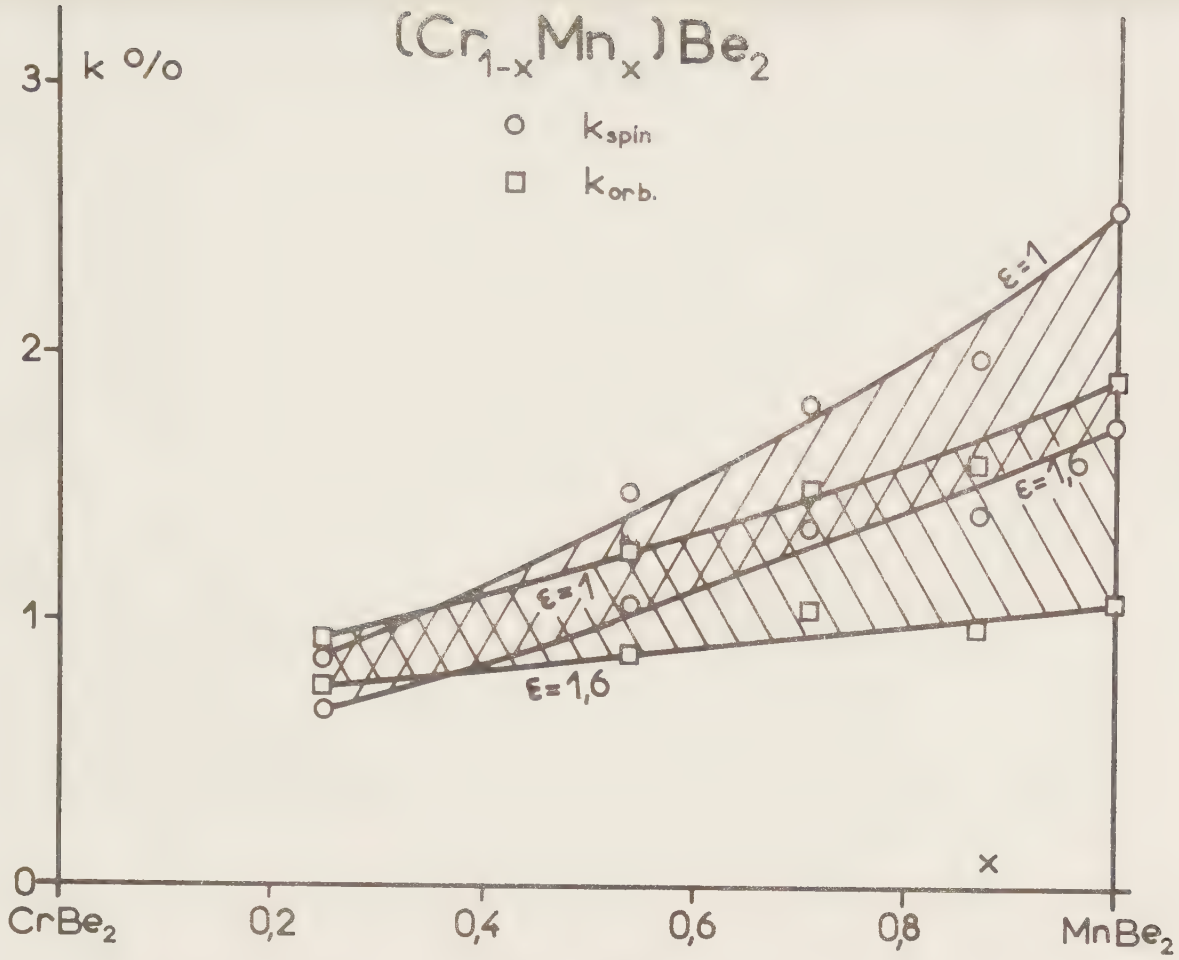

(Cr1-xMnx)Be2
k %
kspin
korb.
ε=1
ε=1,6
ε=1
ε=1,6
x
3
2
1
0
CrBe2
0,2
0,4
0,6
0,8
MnBe2

Fig. V 10

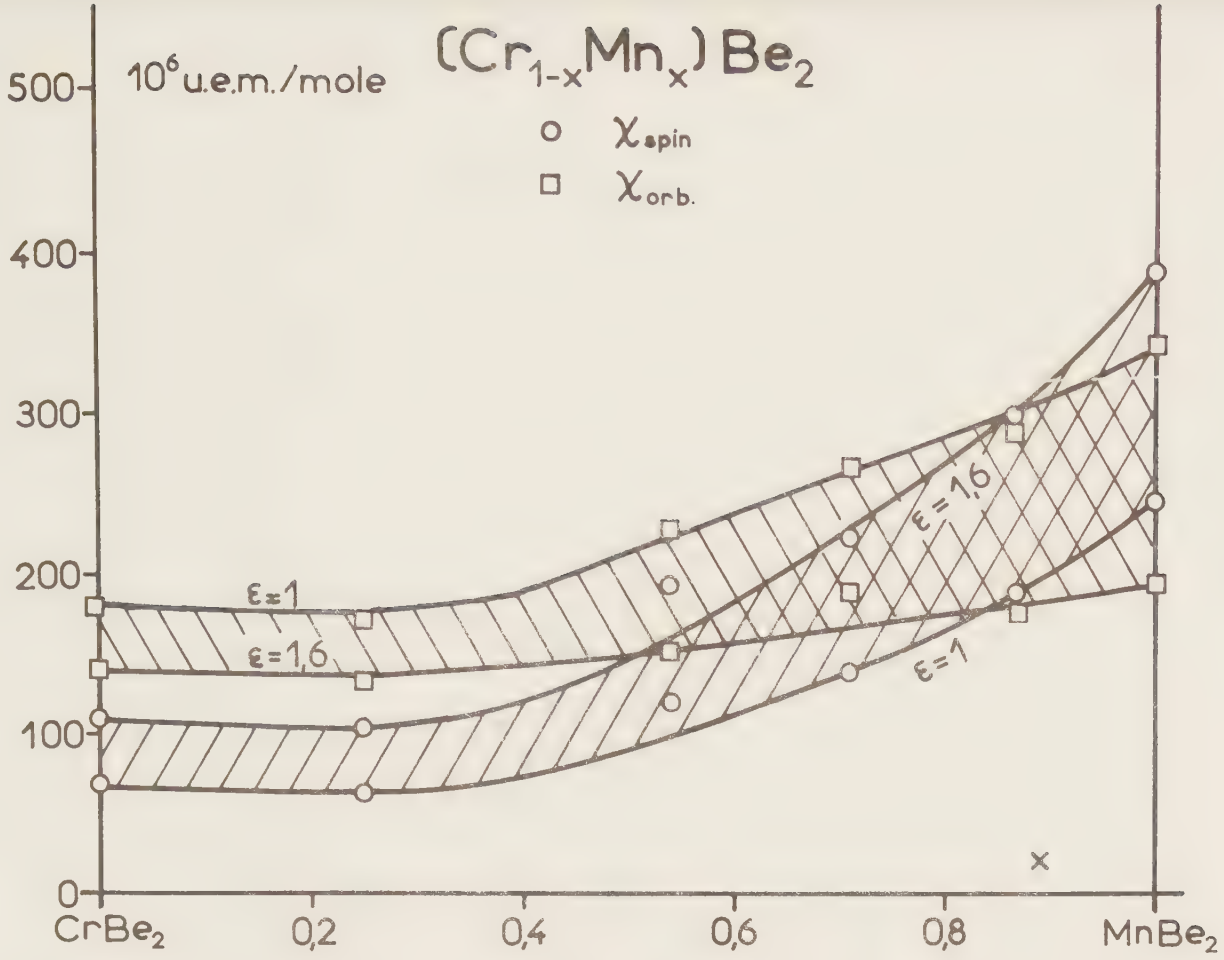

$(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$
$10^6$ u.e.m./mole
$\chi_{spin}$
$\chi_{orb.}$
500
400
300
200
100
0
$\varepsilon$=1
$\varepsilon$=1,6
$\varepsilon$=1,6
$\varepsilon$=1
x
$CrBe_2$
0,2
0,4
0,6
0,8
$MnBe_2$

Fig.V 11

alliage à l'autre. Cette pente $\frac{\Delta k}{\Delta y}$ est

- de 0,170 pour les alliages (V-Cr), (D.O. VAN OSTENBURY et col. 1962, L.E. DRAIN 1960),
- de 0,133 pour les alliages (V-Mn), E. VON MEERWALL et col. 1969),
- de 0,098 pour les alliages (V-Fe), D.J. LAM et col. 1963),

et environ de 0,5 pour le système $(V\text{-}Cr)Be_2$.

Dans les alliages binaires, la décroissance de la pente en fonction de y peut s'expliquer en considérant que, lorsque y augmente, la concentration de métal nécessaire pour produire une variation $\Delta y$ de 0,1 diminue, ce qui diminue le nombre d'atomes voisins du vanadium.

Dans le système $(V\text{-}Cr)Be_2$, la valeur de $\frac{\Delta k}{\Delta y}$ est environ trois fois plus grande que celle du système (V-Cr). En général, dans ces alliages pseudo-binaires, le déplacement de Knight est toujours plus grand que celui de l'alliage binaire entre les métaux de transition correspondants. Le béryllium apporte un certain nombre d'électrons dont il faut tenir compte dans le calcul de la concentration électronique. Le transfert d'une partie de ces électrons dans la bande d diminue la densité d'états d au niveau de Fermi, d'où une diminution du terme négatif du déplacement de Knight et par conséquent une augmentation des termes positifs plus rapide que dans les alliages (V-M).

c. Système $(V\text{-}Mn)Be_2$

Pour ce système, le manque de données supplémentaires nous empêche de faire une étude détaillée. On peut cependant constater que le déplacement de Knight du manganèse devient positif pour la concentration en manganèse x = 0,69, ce qui correspond à une concentration électronique $\frac{e}{a} = 6,38$, valeur très proche de celle trouvée dans le système $(Cr\text{-}Mn)Be_2$, qui est de 6,25. C'est une preuve de la validité de l'approximation de bande rigide utilisée.

d. Système $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ et $(Mn\text{-}Fe)Be_2$

La susceptibilité dans l'état paramagnétique est la somme de deux termes

$$\chi_M = \chi_M^o + \chi'(T) \qquad (V.\ 26)$$

Le terme constant $\chi_M^o$ contient tous les termes de susceptibilité d'un composé non magnétique, et le terme dépendant de la température $\chi'(T)$ est associé aux propriétés des électrons d.

La constante de Curie des alliages $(M_{1-x}Fe_x)Be_2$ et la température de Curie paramagnétique augmentent avec la concentration en fer. Le moment effectif rapporté à l'atome de fer est pratiquement constant (JESSER).

Les mesures de chaleur spécifique électronique effectuées par R. KUENTZLER sur le système $(Mn\text{-}Fe)Be_2$ montrent l'existence d'un maximum accusé du terme électronique vers la concentration en fer x = 0,135. Ce maximum coïncide avec l'apparition de l'ordre magnétique à grande distance. Il semble que l'hypothèse d'un pic de densité d'état que traversait le niveau de Fermi lorsqu'on fait varier la concentration électronique est à écarter. La description en terme de moment localisé (la susceptibilité est analysable par une loi de Curie-Weiss) ou en terme d'organisations locales particulières : agglomérats ou fluctuations aléatoires de concentration (ilots magnétiques) semble être plus correcte.

Déplacement de Knight

Comme pour la susceptibilité, on peut séparer le déplacement de Knight du béryllium en deux termes

- un terme constant $K_o$
- un terme dépendant de la température K'(T) résultant d'une interaction hyperfine de la forme $A\ \vec{I}\langle\vec{S}\rangle$ où

  I est le spin du béryllium

  $\langle S\rangle$ le spin moyen du fer

  A la constante de couplage hyperfine.

La dépendance en température est contenue dans $\langle S\rangle$, moyenne dans le temps du spin du fer. Plusieurs mécanismes sont compatibles avec l'interaction $A\ \vec{I}\langle\vec{S}\rangle$.

1) En l'absence de moment localisé dans les échantillons, le recouvrement des fonctions d'onde 2p du béryllium et 3d du noyau de transition permet d'interpréter le déplacement de Knight

sur le béryllium. Ce mécanisme, préconisé par CLOGSTON et col. (1961) pour les composés $V_3X$, relie le déplacement de Knight aux différents termes de susceptibilité par une équation analogue à la relation (V. 23), avec explicitement

$$a' = \frac{M_o}{2\mu_B} (2M_{Be}+M_{Me}) \zeta H_{hfp} f_{2p,(4s,4p)} \qquad (V. 27)$$

$$b' = \frac{M_o}{2\mu_B} (2M_{Be}+M_{M'}) \zeta H_{hfp} f_{2p,3d} \qquad (V. 28)$$

$M_o$ est la masse atomique unité
$M_{Be}$ le poids atomique du béryllium
$M_{M'}$ le poids atomique du métal de transition
$H_{hfp}$ le champ hyperfin associé aux électrons 2p du béryllium
$f_{p,s}$ et $f_{p,d}$, la fraction de fonction d'onde 2p du béryllium mélangée aux fonctions d'onde 4s ou 3d du noyau de métal de transition.

$$\zeta = \frac{<|\psi(o)|^2>_{métal}}{<|\psi(o)|^2>_{atome}}$$

$H_{hfp}$ est négatif, par conséquent, lorsque la température décroît, $\chi'(T)$ qui résulte de la variation de la densité d'états d dans ce cas augmente et le déplacement de Knight devient de plus en plus négatif. On obtient b' en représentant K en fonction de $\chi$.

2) Interaction d'échange entre les électrons s et d

En traitant les électrons d dans l'approximation de liaisons fortes, SHIMIZU (1961) a montré que l'énergie d'interaction entre les électrons s et d est donnée par

$$E = - \sum_{kk'} J_{kk'} S_k^d S_{k'}^s \qquad (V. 29)$$

$S_k^d$ et $S_{k'}^s$, sont des opérateurs de spin

$J_{kk'}$ est l'intégrale d'échange entre les électrons d et s de vecteur d'onde k et k'. La valeur moyenne de l'énergie d'échange

$$\langle E \rangle = \frac{2J\ M_s\ M_d}{g_s g_d \mu_B^2\ N}$$

avec

$$M_s = N_s\ g_s\ \mu_B\ \langle S_{k'}^s \rangle \qquad \text{(V. 30)}$$

$$M_d = N_d\ g_d\ \mu_B\ \langle S_k^d \rangle \qquad \text{(V. 31)}$$

$N_s$ et $N_d$ sont les nombres d'électrons s et de trous d, $g_s$ et $g_d$ les rapports gyromagnétiques correspondants. Si $\chi_s$ et $\chi_d$ sont les susceptibilités de bande s et d, au-dessus de la température de Curie, la dépendance en température résulte de la grande densité d'états d au niveau de Fermi. La bande de conduction a un caractère 4s au site du fer ou du manganèse et 2p au site du béryllium. Les aimantations des électrons s et des trous d s'écrivent

$$M_s = \chi_s(H_o + \lambda M_d) \qquad \text{(V. 32)}$$

$$M_d = \chi_d(H_o + \lambda M_s) \qquad \text{(V. 33)}$$

$H_o$ étant le champ appliqué et $\lambda$ le coefficient de champ moléculaire relié à J par la relation

$$\lambda = \frac{2J}{N\ g_s\ g_d\ \mu_B^2} \qquad \text{(V. 34)}$$

De $M_s$ on tire

$$\chi_s = \chi_s^o\ (1 + \lambda \chi_d^o) \qquad \text{(V. 35)}$$

Par conséquent

$$K_s = K_s^o\ (1 + \lambda K_d^o) \qquad \text{(V. 36)}$$

la pente de K en fonction de $\chi$ permet de déterminer J.

Ce mécanisme permet d'obtenir une relation de type Curie-Weiss pour la susceptibilité et de calculer la température de Curie paramagnétique $\theta_p$. Il permet aussi d'étendre comme le mécanisme (a) le modèle de bande aux alliages $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ et

$(Mn\text{-}Fe)Be_2$, mais il est incapable d'expliquer les temps de relaxations spin-réseau mesurés.

3) Interaction d'échange indirect des spins nucléaires par l'intermédiaire des électrons de conduction (RUDEMAN, KITTEL, KASUYA, YOSIDA).

Les mesures de susceptibilité, d'effet Mössbauer, de temps de relaxation spin réseau laissent prévoir l'existence de moment localisé dans les alliages $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ et $(Mn\text{-}Fe)Be_2$. Si on considère que ce moment est localisé sur l'atome de fer, dans ces alliages, il (atome de Fer substitué à un atome de chrome ou de manganèse) attire les électrons d'une direction de spin et repousse ceux de spin opposé. Il en résulte autour de lui des oscillations de la densité des électrons ayant une direction de spin, ce qui a pour effet de stabiliser une direction de spin des noyaux voisins par rapport à l'autre. Ces fluctuations de la densité électronique créent, par interaction de contact avec les spins nucléaires (béryllium), un déplacement de la fréquence de résonance. Il est possible d'analyser le déplacement de Knight sur le béryllium par la relation de (RKKY)

$$K = K_o\left(1 - \frac{6\pi Z J \chi_m}{g^2 \mu_B^2} \sum_j F(2k_F, R_j)\right) \qquad (V.\ 37)$$

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$$

Z est le nombre d'électrons de conduction par atome
$\chi_M$ est la susceptibilité par atome magnétique
$R_j$ est la distance béryllium-fer
J est l'énergie d'échange entre les électrons s et d.

Remarque

La variation de la température de Curie est due à la variation de la constante du réseau par l'intermédiaire d'une sommation appropriée de F(x) sur la distance entre les noyaux magnétiques.

A faible concentration de fer dans le système $(Mn-Fe)Be_2$, on observe une température de Curie paramagnétique $\theta_p$ négative. Cela peut s'expliquer par un couplage antiferromagnétique entre les atomes de fer.

L'application de la relation comporte un certain nombre de réserves.

- Le mécanisme est valable pour une surface de Fermi sphérique ; dans notre cas nous n'avons aucun renseignement sur la forme de la surface de Fermi, car il n'existe pas de calcul de structure de bande pour ces composés.

- La polarisation nette de spin électronique induit par un moment nucléaire est proportionnelle à

$$\delta n_\downarrow - \delta n_\uparrow \sim \frac{C}{(K_F R)^3} \cos (2k_F, R) \qquad \text{(KITTEL)}$$

Elle ne contient pas le déphasage.

En conclusion, pour les systèmes $(Cr-Fe)Be_2$ et $(Mn-Fe)Be_2$, l'interaction d'échange indirect entre les spins nucléaires, sous sa forme simple ou sous une forme plus compliquée, permettant de tenir compte des déphasages, est capable de permettre d'interpréter nos mesures de temps de relaxation spin réseau par ses effets dynamiques et de déplacement de Knight et largeur de raie par ses effets statiques.

## D. TEMPS DE RELAXATION ET DEPLACEMENT DE KNIGHT

Pour les métaux ordinaires, le couplage entre les moments magnétiques nucléaires et les électrons de conduction se fait essentiellement par l'interaction de contact de Fermi. Nous avons montré que le déplacement de Knight s'écrit alors (relation I. 16)

$$K = \frac{8\pi}{3} \mu_B^2 N(E_F) \Omega \cdot \langle |\psi(o)|^2 \rangle_E$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons sans interaction, il est relié au temps de relaxation spin-réseau par la relation de Korringa

$$T_1 T K^2 = \frac{2\mu_B^2}{hk\gamma_n^2} = S$$

Cette relation montre que lorsque le déplacement de Knight est faible, le temps de relaxation spin réseau est grand et inversement. Dans la plupart des alliages étudiés, on a un faible déplacement de Knight sur le béryllium, et, un temps de relaxation très grand par rapport aux valeurs habituelles.

Un déplacement de Knight faible implique, soit une faible densité d'états au niveau de Fermi, soit une faible densité d'électrons s au site du noyau considéré (béryllium).

Nous nous proposons de montrer que dans le cas du noyau béryllium, la deuxième hypothèse est plus vraisemblable. De l'expression du déplacement de Knight, on obtient pour le noyau béryllium dans $MBe_2$

$$K_{Be/MBe_2} = \frac{8\pi}{3}\mu_B^2 \, N(E_F)_{MBe_2} \, \zeta_{Be/MBe_2} \, \langle|\psi(o)|^2\rangle_{Be} \qquad (V.38)$$

où $\zeta_{Be/MBe_2} = \dfrac{\langle|\psi(o)|^2\rangle_{Be/MBe_2}}{\langle|\psi(o)|^2\rangle_{Be}}$

$\langle|\psi(o)|^2\rangle$ est la densité d'électrons 2s d'un atome libre de béryllium. Les fonctions d'onde de l'atome libre et du composé $MBe_2$ sont normalisées dans le volume atomique. Le facteur $\zeta_{Be/MBe_2}$ permet de comparer les fonctions d'onde des différents composés à partir des mesures du déplacement de Knight et de la densité d'états au niveau de Fermi.

L'application de la relation (V. 38) au béryllium comporte une grande difficulté : le déplacement de Knight sur le béryllium ne provient pas exclusivement de l'interaction de contact de Fermi ; nous avons établi que le terme de polarisation des couches internes est important. On peut éviter la difficulté grâce aux mesures des temps de relaxation. En effet, les différentes contributions au taux de relaxation sont positives. Par conséquent, la contribution de l'interaction de contact ne peut pas être plus grande que la valeur expérimentale.

On aura

$$(T_1T)^{-1/2}_{Be/MBe_2} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{1}{2}\hbar k\right)^{1/2} \mu_B \gamma_n \, N(E_F)_{MBe_2} \times \zeta_{Be/MBe_2} \langle|\psi(o)|^2\rangle_{Be} \quad (V.39)$$

$$\text{d'où} \qquad \rho_{T_1} = \frac{\zeta_{Be/MBe_2}}{\zeta_{Be/Be}} = \frac{(T_1T)^{1/2}_{Be/Be} \; N(E_F)_{Be}}{(T_1T)^{1/2}_{Be/MBe_2} \; N(E_F)_{MBe_2}}$$

Les valeurs de $\rho_{T_1}$ des deux composés $CrBe_2$ et $MnBe_2$ pour lesquels nous avons les mesures de chaleur spécifique électronique sont

| | |
|---|---|
| $CrBe_2$ | 0,064 |
| $MnBe_2$ | 0,092 |

la valeur de $\gamma$ utilisée est celle donnée par HILL et SMITH (1953) $\gamma = 0{,}54\ 10^{-4}$ cal/mole. Les valeurs de $\rho_T$ montrent que la densité d'électrons au site du béryllium est inférieure au dixième de la valeur de celle de l'atome libre. En conséquence, le caractère s de la fonction d'onde au niveau de Fermi est très faible. C'est une confirmation de l'hypothèse faite dans l'étude du déplacement de Knight.

Influence des interactions électron-électron
Noyau béryllium

Les calculs de MORIYA (1963, NARATH et WEAVER (1968) introduisent les effets des interactions électron-électron dans la relation de Korringa. D'après ces auteurs, cette relation devient

$$T_1T\,K^2 = S\,K(\alpha)^{-1} \qquad (V.40)$$

$K(\alpha)$ caractérise l'augmentation due à la susceptibilité de spin et au taux de relaxation spin-réseau nucléaire. Le paramètre $(\alpha)$ est directement relié au potentiel d'interaction.

Dans le cas du noyau béryllium, le déplacement de Knight est négatif et il n'existe pratiquement pas de terme orbital. Il

constitue un cas idéal pour vérifier la relation de NARATH. En effet, si le terme de polarisation des couches internes est prépondérant, cette relation devient

$$T_1T\ K^2 = S\ K(\alpha)^{-1}\ p^{-1}$$

où $p^{-1}$ est le coefficient de réduction défini au chapitre I.

Nous avons pris comme BARNAAL et col. (1967) p = 1/3 ; alors, $T_1T\ K^2 = 3{,}9\ 10^{-6}\ K(\alpha)^{-1}$ pour le béryllium dans nos alliages. Sur les tableaux (XXVI et XXVII), nous avons porté les valeurs de $T_1T\ K^2$ et le rapport $T_1T\ K^2/3.9\ 10^{-5} = K(\alpha)^{-1}$. Le rapport est généralement différent de 1.

| $(Cr_{1-x}Mn_x)Be_2$ | $T_1T\ K^2$ ($^9$Be) | $T_1T\ K^2/Sp^{-1}$ ($^9$Be) | $T_1T\ K^2$ $^{55}$Mn |
|---|---|---|---|
| 1 | $3{,}66\ 10^{-5}$ | 0,94 | $5{,}048\ 10^{-7}$ |
| 0,87 | $3{,}789\ 10^{-5}$ | 0,97 | $2{,}98\ 10^{-7}$ |
| 0,71 | $5{,}124\ 10^{-5}$ | 1,31 | $2{,}1\ 10^{-7}$ |
| 0,54 | $7{,}04\ 10^{-5}$ | 1,8 | $1{,}67\ 10^{-7}$ |
| 0,44 | $5{,}805\ 10^{-5}$ | 1,49 | $1{,}94\ 10^{-8}$ |
| 0,25 | | | $2{,}7\ 10^{-8}$ |

Tableau XXVI

| $(V_{1-x}Mn_x)Be_2$ | 0,91 | 0,81 | 0,69 | 0,62 |
|---|---|---|---|---|
| $T_1T\ K^2$ ($^9$Be) | $4{,}41\ 10^{-5}$ | $4{,}02\ 10^{-5}$ | $4{,}07\ 10^{-5}$ | $3{,}36\ 10^{-5}$ |
| $T_1T\ K^2/sp^{-1}$ ($^9$Be) | 1,13 | 1,03 | 1,04 | 0,86 |
| $T_1T\ K^2$ ($^{51}$V) | $1{,}08\ 10^{-4}$ | $1{,}86\ 10^{-4}$ | $2{,}54\ 10^{-4}$ | $2{,}04\ 10^{-4}$ |
| $T_1T\ K^2$ ($^{55}$Mn) | $3{,}8\ 10^{-7}$ | $5{,}67\ 10^{-7}$ | $9{,}09\ 10^{-8}$ | $1{,}86\ 10^{-6}$ |

Tableau XXVII

Les systèmes $(Cr-Fe)Be_2$ et $(Mn-Fe)Be_2$ semblent obéir à une relation de Koringa empirique

$$T_1T\ K^2 = cte \qquad \text{(Béryllium 9)}$$

dans le domaine paramagnétique.

Noyau vanadium 9, manganèse 55, cuivre 63

a. Vanadium

Dans les systèmes $(V-Cr)Be_2$ et $(V-Mn)Be_2$, le produit $T_1T\ K^2$ est plus grand que la valeur théorique qui est de $3,7\ 10^{-6}$. BUTTERWORTH (1960) a déjà observé le même désaccord en mesurant le temps de relaxation et le déplacement de Knight du vanadium pur.

b. Manganèse

Le produit $T_1T\ K^2$ du manganèse 55 dans $(Cr-Mn)Be_2$ et $(V-Mn)Be_2$ est beaucoup plus faible que la valeur théorique $4,2\ 10^{-6}$.

c. Cuivre 63

$T_1T\ K^2$ croît lorsque la concentration en titane croît, et on a presque l'accord avec la valeur théorique pour l'échantillon $Ti_{0,25}Cu_{0,75}Be_2$ pour lequel $T_1T\ K^2 = 3,56\ 10^{-6}$, contre $3,66\ 10^{-6}$ théoriquement.

En conclusion, l'existence du terme orbital dans le cas des noyaux des éléments de transition est la principale cause du désaccord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de $T_1T\ K^2$. L'utilisation de la relation de Korringa généralisée telle qu'elle est établie par D.S. SCHREIBER (1965) nécessite l'ajustement d'au moins deux paramètres pour obtenir un éventuel approche des résultats expérimentaux.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons mesuré les temps de relaxation spin-réseau ($T_1$) transverse ($T_2$) et le déplacement de Knight dans un certain nombre de bérylliures de métaux de transition.

Le taux de relaxation $(\frac{1}{T_1})$ du béryllium et des éléments de transition des échantillons non magnétiques est proportionnel à la température, comme le prévoit la théorie de Korringa, lorsque la relaxation est due aux interactions entre le noyau et les électrons de conduction. La représentation de $(T_1T)^{-1/2}$ en fonction de la concentration électronique des constituants M et M' dans $(M_{1-x}M'_x)Be_2$ fait ressortir une grande analogie entre cette quantité et la chaleur spécifique électronique des alliages binaires des éléments de la première série de transition.

Dans le cas des composés magnétiques, le temps de relaxation du béryllium est plus faible que celui des composés non magnétiques. Le produit $T_1T$ décroît quand la température décroît. Le comportement de $T_1$ dans l'état paramagnétique peut s'expliquer qualitativement en écrivant que le taux de relaxation est la somme de deux termes : un terme de Korringa $(\frac{1}{T_1}_{Kor})$ et un terme $(\frac{1}{T_1})$ résultant d'une interaction indirecte entre le béryllium et les porteurs de moment. Pour de faibles concentrations en fer dans les alliages $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ et $(Mn\text{-}Fe)Be_2$, la relation

$$\frac{1}{T_1T} = A + \frac{B}{T}$$

représente assez bien les résultats expérimentaux.

Les largeurs de raies comportent une contribution dipolaire faible et une contribution due à la structure de grains (effet démagnétisant), aux inhomogénéités dans les échantillons (les déplacements de Knight sont fonction de la concentration) et aux interactions quadrupolaires entre le moment magnétique nucléaire et le gradient de champ électrique au site considéré.

Les déplacements de Knight du béryllium et des éléments de transition varient avec la concentration, mais restent constants en température dans le cas des alliages non magnétiques. Par contre, ils sont fonction de la température pour les alliages magnétiques. Le déplacement de Knight du béryllium dans $(Cr\text{-}Fe)Be_2$ et $(Mn\text{-}Fe)Be_2$ s'analyse comme la somme d'un terme constant (Ko) et d'un terme dépendant de la température K'(T) résultant d'une interaction de la forme A.I.S.

La comparaison des propriétés des bérylliures $(M_{1-x}M'_x)Be_2$ à celles des alliages binaires $(M_{1-x}M'_x)$ des éléments de la première série de transition, montre qu'il existe un parallélisme entre le comportement de ces alliages et celui des bérylliures. Un schéma de structure électronique où la bande d joue un rôle essentiel permet d'interpréter les résultats de temps de relaxation spin-réseau et de déplacement de Knight dans le cas des paramagnétiques constants : $(V-Cr)Be_2$, $(Cr-Mn)Be_2$, $(Mn-V)Be_2$ et des paramagnétiques variables $(Ti-Cu)Be_2$. Cependant, un schéma de bandes ne permet pas de rendre compte de tous les résultats expérimentaux des alliages ayant un ordre ferromagnétique, car il néglige certains aspects de la répartition des électrons et ne tient aucun compte d'une certaine localisation des moments comme le montre les mesures de temps de relaxation et de la susceptibilité magnétique. Enfin, il ne permet pas d'obtenir la répartition détaillée des moments entre le fer et le chrome dans $(Cr-Fe)Be_2$, ou entre le fer et le manganèse dans $(Mn-Fe)Be_2$, en supposant que seuls les éléments de transition sont porteurs de moment.

BIBLIOGRAPHIE

ABE H., YASUOKA H. et HIRAI A. (1966) J. Phys. Soc. Jap. 21, 77.

ABRAGAM A. (1961) Les principes du magnétisme nucléaire, Presses universitaires de France.

ABRAGAM A., HOROWITZ J. et PRYCE M.H.L. (1955) Proc. Roy. Soc. A 320, 169.

ALLOUL H. et FROIDEVAUX C. (1967) Phys. Rev. 163, 324.

ALLOUL H. et FROIDEVAUX C. (1968) J. Phys. Chem. Solid 23, 1923.

ALLOUL H., BERNIER P., LAUNOIS H. et POUGET J.P. (1971) J. Phys. Soc. Jap. 30, 1101.

ANDERSEN A.G. et REDFIELD A.(1959) Phys. Rev. 116, 583.

ASDENTE A.G. et FRIEDEL J. (1962) Phys. Rev. 126, 2262.

BARNAAL D.E., BARNES R.G., Mc CART B.R., MOHN L.W. et TORGESON D.R. (1967) Phys. Rev. 157, 510.

BELDING E.F. (1959) Phil. Mag. 4, 1145.

BLOEMBERGEN N. et ROWLAND T.S. (1953) Act. Met. 1, 731.

BLUBERG W.E., EISINGER J., JACCARINO V. et B.T. MATTHIAS (1960) Phys. Rev. Lett. 5, 149.

BUTTERWORTH J. (1960) Phys. Rev. Lett. 7, 305.

BUTTERWORTH J. (1962) Phys. Rev. Lett. 8, 423.

BUTTERWORTH J. (1964) Proc. Phys. Soc. 83, 71.

BUTTERWORTH J. (1965) Proc. Phys. Soc. 86, 297.

CARR H.Y. et PURCELL E.M. (1954) Phys. Rev. 94, 630.

CLOGSTON A.M., GOSSARD A.C., JACCARINO V. et YAFET Y. (1962) Phys. Rev. Lett. 9, 262.

CLOGSTON A.M., JACCARINO V. et YAFET Y. (1964) Phys. Rev. 134 A, 650.

CLOGSTON A.M. et JACCARINO V. (1961) Phys. Rev. 121, 1357.

CHENG C.H., WEI C.T. et BECK P.A. (1960) Phys. Rev. 120, 426.

COHEN M. et REIF F. (1957) Solid State Physics 5, 321.

DOMNGANG et J. WUCHER (1966) C.R. Acad. Sc. Paris, 262, 1481.

DOMNGANG S., J.F. CAILLAIRD et WUCHER J. (1968) C.R. Acad. Sc. Paris 267, 863.

DOMNGANG S., JESSER R., WUCHER J. et SCHWALLER R. (1971) Conf. Internationale de Magnétisme, Journal de Phys. Suppl. 32, C1-72.

DOMNGANG S. (1971) Phys. Letters 35 A, 239.
DOWLEY M.W. (1965) Sol. Stat. Comm. 3, 351.
DRAIN L.E. (1962) Proc. Phys. Soc. 80, 1380.
DRAIN L.E. (1960) Bul. Amper. 9, 425.
FERMI E. (1930) Z. Phys. 60, 320.
FERMI E. et SEGRE E.(1933) Z. Phys. 82, 729.
FRADIN F.Y. (1969) Solid Stat. Comm. 7, 759.
FRIEDEL J. (1954) Advan. Phys. 3, 446.
GERSTNER J. et CUTLER P.H. (1969) Phys. Letters 30A, 368.
GIOVANNINI B. et HEEGER A.J. (1969) Solid Stat. Comm. 7, 287.
GOODENOUGH J.B. (1960) Phys. Rev. 120, 67.
HAHN E.L. (1950) Phys. Rev. 80, 580.
HANSEN M., Constitution of binary alloys, Mc Graw Hill Book Company (1958).
HEINE V. (1957) Phys. Rev. 100, 1002.
HERR A., Thèse, Strasbourg.
HERRING C. et HILL A.G. (1940) Phys. Rev. 58, 132.
JENA P. , MAHANTI S.D., DAS T.P. (1968) Phys. Rev. Lett. 20, 544.
JESSER R., Communication privée.
JACCARINO V., Proceeding of the international school of physics "Enrico Fermi", course XXXVII, Acad. Press New-York (1967).
JONES E.D. (1969) Phys. Rev. 180, 45.
JONES E.D. et BUDNICK (1966) J. Appl. Phys. 37, 1250.
KASUYA T., Progr. theor. phys. Kyoto, 16, 45 (1956).
KNIGHT W.D. (1956) Solid State Physics 2, 97.
KITTEL C. , Théorie quantique du solide, Dunod Paris (1967).
KUENTZLER R. (1971) Compt. Rend. Acad. Sci., 272, série B, 509.
KORRINGA J. (1950) Physica 16, 601.
KUBO R. et OBATA Y. (1956) J. Phys. Soc. Jap. 11, 547.
LAM D.J., VAN OSTENBURG D.O., NEVITT M.V. et PRACHT D.W. (1963) Phys. Rev. 131, 1428.
LEMIUS B., D.E.A., Strasbourg.
LOUCKS T.L. et CUTLER P.N. (1964) Phys. Rev. 133 A, 819.
LOWE I. et NORBERG R.E. (1957) Phys. Rev. 107, 46.
MOTT N.F. et JONES H., The theory of the properties of metals and alloys. (Dover Publications, Inc., New-York 1958).

MOTT N.F. (1935) Proc. Phys. Soc. 47, 571.
MORIYA T. (1963) J. Phys. Soc. Jap. 18, 516.
MATTHIAS B.T. (1958) Phys. Rev. Lett. 1, 278.
NARATH A. (1967) Phys. Rev. 162, 320.
NARATH A. (1967) Phys. Rev. 163, 232.
NARATH A., FROMHOLD A.T. et JONES E.D. Phys. Rev. 144, 428.
OHTA K. (1968) Jour. of Appl. phys. 39, 2123.
OBABA Y. (1963) J. Phys. Soc. Jap. 18, 1020.
PEARSON W. (1967) A hand. of lat. spac. & struc.of met.& al.2,Perg. Press.
RIEDI P.C. (1967) Phys. Letters 24 A, 42.
RUDERMAN M.A. et KITTEL C. (1954) Phys. Rev. 96, 99.
RYTER C. (1963) Phys. Lett. 4, 69.
SAJI H., YAMADA T. et ASANUMA M. (1966) J. Phys. Soc. Jap. 21, 255.
SLATER J.C. (1936) Phys. Rev. 49, 537.
SLATER J.C. et KOSTER G.F. (1954) Phys. Rev. 94, 1498.
SCHWALLER R., Communiaction privée.
SEITCHICK J.A. (1964) Phys. Rev. 136 A, 1119.
SHIMIZU M. (1961) J. Phys. Soc. Jap. 16, 1114.
SOLOMON I. (1958) Phys. Rev. 110, 61.
SCHREIBER D.S. (1965) Phys. Rev. 137, A 860.
STERNHEIMER R.M.(1952) Phys. Rev., 86, 316.
TERRELL J.H. (1966) Phys. Rev. 149, 1967.
VAN VLECK J.H, The theory of electronic and magnetic susceptibilities, Oxford University Press.
VAN VLECK J.H(1948) Phys. Rev. 74, 1168.
VAN OSTENBURG D., LAM D.J., TRAPP H.D. et Mc LEOD D.E. (1962) Phys. Rev. 128, 1550.
VON MEERWALL E.et SCHREIBER D.S. (1969) Phys. Letters 28A, 495.
WALSTEDT R.E. (1967) Phys. Rev. Lett. 19, 146.
WATSON R.E. et FREEMAN A.J. (1960) Phys. Rev. 120, 1125.
WOOD J.H. et PRATT G.W. (1957) Phys. Rev. 107, 995.
YAFET Y. et JACCARINO V.(1964) Phys. Rev. 133 A, 1630.
YOSIDA K. (1957) Phys. Rev. 106, 893.